



TITLE:

rfマグネトロンスパッタ法による
LiNbO₃薄膜の作製とその弾性表面波特性に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

西田, 貴司

CITATION:

西田, 貴司. rfマグネトロンスパッタ法によるLiNbO₃薄膜の作製とその弾性表面波特性に関する研究. 京都大学, 1998, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1998-05-25

URL:

<https://doi.org/10.11501/3138603>

RIGHT:

rfマグネトロンスパッタ法による LiNbO_3 薄膜の作製と
その弾性表面波特性に関する研究

京都大学大学院工学研究科
電子物性工学専攻

西田 貴司

平成 10 年

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 弾性表面波素子	1
1.1.2 LiNbO_3 の物性と薄膜化	5
1.2 本研究の目的	10
1.3 本論文の構成	11
参考文献	14
第 2 章 LiNbO_3 薄膜の作製	16
2.1 諸言	16
2.2 製膜方法	17
2.2.1 スパッタリング法	17
2.2.2 製膜装置と製膜手順	19
2.3 基板材料	21
2.4 LiNbO_3 薄膜の配向性・組成等の評価	24
2.4.1 サファイア単結晶基板上への LiNbO_3 製膜	24
2.4.2 SiO_2 上への LiNbO_3 製膜	30
2.4.3 ダイヤモンド薄膜基板上への LiNbO_3 製膜	35
2.5 本章の結論	45
参考文献	47
第 3 章 LiNbO_3 薄膜の結晶構造および電気的特性の評価	49
3.1 諸言	49
3.2 エネルギー分散型全反射 X 線回折計による面内配向性および面内応力の評価	50
3.2.1 エネルギー分散型全反射 X 線回折計	50
3.2.2 $\text{LiNbO}_3/\text{Pt}(111)/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の測定結果	52
3.2.3 $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ の測定結果	57
3.2.4 $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ の測定結果	59
3.3 電気的特性の評価	67

3.3.1	電流-電圧特性の測定	67
3.3.2	比誘電率および誘電損失の測定	68
3.3.3	強誘電性の評価	70
3.3.4	焦電性の評価	72
3.4	本章の結論	75
	参考文献	76
第 4 章	LiNbO₃ 製膜時における外部電界印加による 膜質改善	77
4.1	諸言	77
4.2	バイアススパッタリング装置	78
4.3	基板への電圧直接印加によるバイアススパッタ製膜	80
4.3.1	堆積速度のバイアス電圧依存性	81
4.3.2	配向性および組成のバイアス電圧依存性	82
4.3.3	基板ホルダー電位の時間変化の観察	85
4.3.4	バイアス電界が薄膜の分極に与える効果	87
4.4	グリッド電極を用いた電界印加によるバイアススパッタ製膜	90
4.4.1	堆積速度のバイアス電圧依存性	92
4.4.2	表面モフォロジのバイアス電圧依存性	94
4.4.3	膜の Li/Nb 組成比のバイアス電圧依存性	95
4.4.4	バイアス電圧が膜の配向性に与える影響	95
4.4.5	薄膜の分極評価	100
4.5	結論	102
	参考文献	104
第 5 章	LiNbO₃ 薄膜の弾性表面波特性の解析および評価	106
5.1	諸言	106
5.2	LiNbO ₃ 薄膜の弾性表面波特性の計算機解析	107
5.2.1	多層構造の弾性表面波特性の計算法	107
5.2.2	LiNbO ₃ 多層構造における解析方法	110
5.2.3	LiNbO ₃ /サファイア 構造の弾性表面波特性	114
5.2.4	SiO ₂ を用いた LiNbO ₃ 多層構造の弾性表面波特性	123
5.2.5	LiNbO ₃ //ダイヤモンド 構造の弾性表面波特性	131
5.3	LiNbO ₃ 薄膜の弾性表面波特性の評価	135
5.3.1	弾性表面波特性に用いた試料	135
5.3.2	LiNbO ₃ 薄膜多層構造の弾性表面波特性測定	137

5.4 結論	138
參考文獻	140
第 6 章 總括	141
謝 辭	144

第 1 章

序論

1.1 研究の背景

最近、携帯電話等の移動体通信や衛星通信などの新しい通信機器が急速に発展、普及した。要求される性能が加速度的に増大しているために、次々に新規格、新機種が現れ、技術の陳腐化が激しい。新規な機器の実現のために、それに用いられる素子には従来にはない高性能は当然として、小型軽量化、コストダウン、低消費電力など要求が厳しい。通信機器には多くのフィルタ素子が使われるが、このフィルタ素子は機器の特性を大きく左右するので特に開発のテンボが速い。動作原理によりフィルタ素子はLCフィルタ、誘電体フィルタ、セラミックフィルタ、弾性表面波フィルタ等に分類され、それぞれの特徴に応じて、装置内の各箇所でも適当なものが使用される。

上記フィルタの中でも弾性表面波フィルタは通過帯域や位相特性を複雑に、自由に設計できる特徴を有するために、通過帯域を決定する肝心な箇所で使用されている。一方、本フィルタは弾性表面波という複雑な物理現象を利用した素子であるので、素子の設計・作製には他のフィルタにくらべて格段に高度な知識・技術が必要とされる。この弾性表面波フィルタの特性は材料の組み合わせ、電極のパターン等の素子作製の条件により複雑に変化するので、作製条件の検討には様々な困難が伴う。そのために、最適な材料や、積層構造、電極の配置等についてはまだまだ検討の余地がある。また、弾性表面波は非線形で複雑な波動であり基礎的にも興味深い。このような背景から、本論文では優れた圧電特性を有する LiNbO_3 を対象に薄膜の新規作製法の試み、その結晶構造と電気的特性の評価、さらには弾性表面波特性の解析を特に基板物質との相関性を考慮して行い、将来の高性能弾性表面波素子実現の可能性を検討した。

まず本章では、本研究での主要な項目である弾性表面波に関する基礎事項について説明する。さらに、本研究での対象試料であり、優れた圧電性ととともに興味深い特異な物性を有する LiNbO_3 材料の諸特性について解説する。

1.1.1 弾性表面波素子

固体中には図 1.1(a),(b) の模式図に示す様な縦波および横波バルク波が伝搬しようがそれに加えて、弾性表面波も伝搬しよう。上記バルク波は物質全体が振動し伝搬するが、弾性表面波は同図(c)のように表面がより強く振動し、表面に沿って伝搬する導波で、1885 年 Releigh によって初めて見出された。

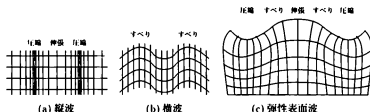


図 1.1: 縦波・横波・弾性表面波の変位分布

電子素子への応用上、特に重要なのは圧電物質表面を伝搬する弾性表面波である。電気信号と弾性表面波との変換には、古くから図 1.2(a) の様なくさび形変換器が古くから用いられてきたが、圧電物質の場合は同図(b)のようなすだれ状電極変換器 (Interdigital transducer: IDT) を用いることができる。材料表面にくし状に金属を形成するだけで、作成が簡単な IDT によって、弾性表面波が広く利用されるようになった。

圧電材料表面を伝搬する弾性表面波は圧電効果が関与して現象が複雑になり、(1) Rayleigh 波、(2) 疑似弾性表面波 (Leaky surface wave)、(3) Love 波、(4) 鉢沢波 (Sezawa wave)、等の性質の異なる多種の弾性表面波が存在する。これらの弾性表面波の伝搬速度や変位分布を解析的に求めることは一部を除いてほとんど不可能であり、電子計算機による数値解析に頼らざるを得ない。

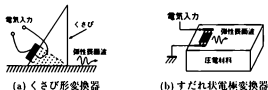


図 1.2: 電気・弾性表面波の変換器の模式図

この弾性表面波の性質、特に電磁波に比べて優れた性質を引出し、利用した素子が弾性表面波素子であり、(1) 基板表面付近にエネルギーが集中していることから、表面で波の制御ができ、素子をプレーナ構造にすることができる、(2) 伝搬速度が1.5 km/sと電磁波に比べて桁違いに遅いことから、数十MHz～数GHzの周波数帯域で小型・高性能の回路素子を実現しやすい。たとえば1GHzの1/4波長は、電磁波(光: 3×10^8 m/s)では75mmであるが、弾性表面波(LiNbO₃-128度 Y-cut: 4000 m/s)では1μmになり大幅な小型化がはかれる、(3) エネルギーが表面に集中し密度が高くなるので、非線形効果や光波や半導体中のキャリアとの強い相互作用が期待できる、(4) 素子作製にICの製作技術が利用でき、モノリシック化が容易、といった特徴を持っている。このため、フィルタ・遅延線・高安定発振器・コンボルバや音響光学効果を利用した光偏向器などの多彩な信号処理機能を有する弾性表面波素子が提案・作製されている。

用いる圧電材料は弾性表面波素子の特性に大きく左右するので材料の選択は重要である。材料に求められる特性は(1) 高周波化のために伝搬速度が大きいこと、(2) 大きな電気機械結合係数 k^2 (電気エネルギーから機械エネルギーに変換される割合・効率)、(3) 小さな温度係数、(4) 伝搬損失が小さいこと、(5) ビームステアリング効果(表面波が曲がって進行する効果)や回折効果が小さいこと、などである。

代表的な材料の弾性表面波特性を表1.1に示した。温度係数が0になるカットが存在するので、旧来、水晶(α -SiO₂)最も広く用いられてきた。温度安定性は良いものの、電気機械結合係数が低く、伝搬速度も小さい。

そのために、移動体通信等の高周波帯が必要な最近の通信機器の弾性表面波素子には、これまでの材料に比較して伝搬速度が大きいLiNbO₃系材料が用いられるようになってきた。また、LiNbO₃は電気機械結合係数が $k^2 \approx 4\%$ 以上と高いので効率良く弾性表面波が励振でき、通過帯域を広くとることができる。ただ、他の材料と比較して遅延時間温度係数が大きく温度安定性が良くない欠点がある。この大きな温度係数はLiNbO₃を素子に用いる際に特に問題とされている。そのため、LiNbO₃の表面にLiNbO₃とは逆の温度係数を有するSiO₂を堆積させて温度特性を改善する、漏洩弾性表面波などのより低い温度係数が得られる振動モードを利用するなどの解決策が検討されてきた。

しかし、近年の高周波化や高結合の追求には、このLiNbO₃でも間に合わなくなりつつある。そのため新しい伝搬モードやバルクにかわって薄膜材料の利用が検討されている。実際、LiNbO₃バルクにおいてはより高速な伝搬モードの検討が行われ、その結果、若干の伝搬損失はあるものの伝搬速度が6000-7000m/s、電気機械結合係数は10%以上という第2漏洩弾性表面波が見出されている。^{1,2)}

一方、最近では製膜技術が進み高品質な薄膜が得られるようになってきたので、この利用も考えられるようになった。材料を薄膜化して他の材料と組み合わせることにより、それぞれの材料の特徴を生かしたより良い特性が期待できるからである。旧来はごく容易に

表 1.1: 代表的弾性表面波材料の基本量

材料	条件 (cut, 伝搬, 膜厚等)	Euler 角	表面波 速度 v_{∞} (m/s)	電気機械 結合係数 $k^2=2\Delta v/v_{\infty}$ (%)	パワー流 角度 ϕ (°)	遅延時間 温度係数 TCD (ppm/K)
LiNbO ₃	Y-cut Z 伝搬	0,90,90	3488	4.82	0	94
	X 軸シリンダ	0,73,5,90	3503	5.36	0	96
	128°回転 Y-cut X 伝搬	0,38,0	4000	5.5	0	72
	Z-cut X 伝搬	0,0,0	3798	0.52	0	77
	X-cut Z 伝搬	90,90,90	3483	5.04	-1.726	93
LiTaO ₃	Z-cut 伝搬	0,0,90	3329	1.18	0	69
	Y-cut 伝搬	0,90,90	3230	0.66	0	35
	22°回転 cut X 伝搬	0,22,0	3302	0.54	0	68
Bi ₁₂ GeO ₂₀	001cut 110 伝搬	0,0,45	1681	1.36	0	
	111cut 110 伝搬	45,54,73,0	1708	1.64	0	
	110cut 001 伝搬	45,90,90	1624	0.74	0	
α -SiO ₂	Y-cut X 伝搬	0,90,0	3159	0.18	0	-24
	ST-cut X 伝搬	0,132,75,0	3158	0.116	0	0
GaAs	011cut X 伝搬	0,135,0	2822	0.016	0	
	211cut 111 伝搬		2621	0.024	0	
Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅	Y-cut Z 伝搬	0,90,90	3177	0.10	0	
ZnO(00·1)/glass			3300	0.8	0	-70
	$kh \sim 2.99$		2690	2.48	0	2

表 1.2: LiNbO_3 の諸特性

融点	1253 °C	硬度	5
キュリー点	1210 °C	自発分極	$50 \mu\text{C cm}^{-2}$ 以上
点群	32/m(常誘電相), 3m(強誘電相)	密度	4.64
格子定数	$a = 5.1483 \text{ \AA}$, $c = 13.863 \text{ \AA}$	焦電係数	$40 \mu\text{C K}^{-1} \text{ m}^{-2}$
線膨張係数	$\alpha_a = 15.4 \text{ ppm/K}$, $\alpha_c = 7.5 \text{ ppm/K}$	熱容量	$89 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
禁制帯幅	$\sim 4 \text{ eV}$		

高品質な膜が得られる ZnO がよく取り上げられた。最近では, AlN 薄膜を用いた 6500m/s 以上の高速度、低温度係数の素子の作製³⁾や高結合が期待される KNbO_3 ⁴⁾や PZT ⁵⁾の薄膜化が行われている。高速度という点では申し分ないダイヤモンドの薄膜を素子に用いた格段の高周波化も行われており, ZnO 薄膜と組み合わせて 10000m/s 以上の速度が得られている。⁶⁾ また、後述するように LiNbO_3 の薄膜化も期待されている。

1.1.2 LiNbO_3 の物性と薄膜化

ニオブ酸リチウム LiNbO_3 は優れた圧電性、電気光学効果および非線形光学効果を有する材料として広く研究されてきた。その基本的な諸特性を表 1.2 に示す。

しかし、後述するような特異な強誘電特性を有することが明らかになるにつれ、現在ではその結晶物性に関する研究も盛んに行われている。本節では、まず結晶の作製法について、さらには結晶構造、および各種特性について順に説明する。

まず、結晶作製法であるが、 LiNbO_3 単結晶は熔融引き上げ法 (Czochralski 法) で作製されている。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ 系の相図を図 1.3 に示すが、これから分かるように、 Li/Nb 組成比はかなり狭い領域でしか LiNbO_3 は得られない。そのため、 LiNbO_3 バルク単結晶、後述するような LiNbO_3 薄膜においても、その結晶作製においては Li/Nb 組成の制御が重要な鍵になる。

LiNbO_3 は強誘電体であり自発分極をもっている。引き上げられた LiNbO_3 は自発分極はランダムであり、マルチドメイン (Multidomain: 多分域) 構造になっている。マルチドメインになっているとバルク全体としては圧電性は発現しないので圧電体として利用するためには自発分極がそろっている、いわゆるモノドメイン (Monodomain: 単分域) 構造にする操作いわゆる分極処理をする必要がある。分極処理をするには結晶が常誘電相から強誘電相に変化する温度であるキュリー温度近傍で結晶に電界 (約 2 V/cm) を加える必要がある。 LiNbO_3 のキュリー温度は 1210°C と高いということと、融点に近いということのために分極処理は難しい。そこで、電界を加えながら結晶を引き上げるという手法

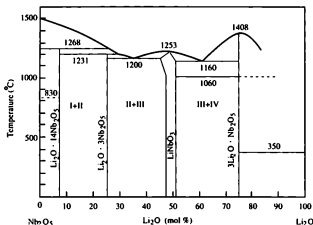


図 1.3: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系の相図⁷⁾

が良く用いられている。以上のことから LiNbO_3 の結晶作製においては Li/Nb 組成と自発分極の制御が重要であることがわかる。

LiNbO_3 の結晶構造はキュリー点以下では図 1.4 のような構造で擬イルメナイト (Ilmenite: チタン鉄鉱) 構造である。 LiNbO_3 は 3 方晶系 (3m) の結晶系に属し、Z 軸 (c 軸) が 3 回対称軸、X 軸 (a 軸) が鏡面内にある。

LiNbO_3 結晶では図 1.4(b) に示すように Li^+ イオンと Nb^{5+} イオンは O^{2-} イオンが構成する酸素層の間に位置している。 Li^+ イオンと Nb^{5+} イオンは酸素層の中間点からは少しずれており、このために結晶の反転対称性がなくなり、自発分極が発現する。結果として図 1.4 に示されるように分極軸は c 軸方向となる。また、 LiNbO_3 の自発分極はイオンの位置が変位することにより自発分極の極性が変わる、いわゆる変位型であることがわかる。変位するイオンは最もイオン半径が小さい Li^+ イオンである。その様子を図 1.5 に示す。キュリー点以下の低温では酸素イオンの構成する三角形つまり前述の酸素層の前後 2 箇所に安定点があり、 Li^+ イオンはどちらかに存在する、つまり低温では強誘電体になる。キュリー点以上の高温では酸素イオンのなす三角形の間隔が広がって Li^+ イオンが酸素層の面上に位置するようになるために常誘電体になる。室温付近では三角形の間隔が小さくなり Li イオンの通過が困難になるために、 LiNbO_3 の分極の制御つまり LiNbO_3 の分極処理は前述したように困難であるのである。以上に LiNbO_3 の結晶構造と自発分極の由来について述べた。

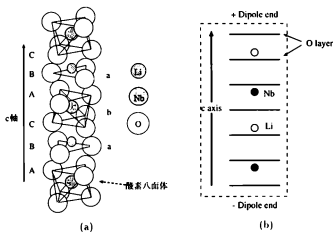


図 1.4: LiNbO_3 の結晶構造

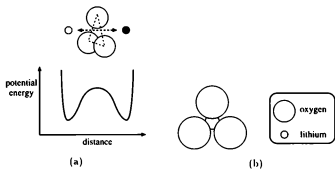


図 1.5: 結晶学的に見た LiNbO_3 分極の分極反転

次に LiNbO_3 の誘電分極特性について説明する。まず、他の結晶にない特異な特性をもつ分極について述べる。チタンジルコン酸鉛 PZT やチタン酸バリウム BTO 等の一般の強誘電体は電界を加えると分極反転が起きるために室温でも強誘電性ヒステリシスループが観測される。しかし、前述したように LiNbO_3 は低温では分極反転が困難であるのでヒステリシスループはまったく観測されない。これは凍結状態と呼ばれている。分極反転が困難ということは、強誘電特性としては抗電界が極めて大きくなったと考えられる。そこで、この抗電界の測定が試みられている。測定を絶縁油中で行ったり、パルス状の高電圧を加えるといった特別な工夫をして評価した結果、抗電界は 300 kV/cm 、自発分極は $71\text{ }\mu\text{m/cm}^{28)}$ という報告がなされている。

また、特殊な手法による LiNbO_3 の分極反転の研究も盛んに行われている。電子ビームを結晶に照射しながら電界を加えると分極を反転させることができる。⁹⁾ また、本来は光導波路の作製手法である Ti 拡散やプロトン交換を行って分極を反転させることもできる。¹⁰⁾ これらの照射された電子ビームや拡散するイオンが結晶構造に揺らぎを与えるために、前述した Li^+ イオンが容易に動くようになって分極反転が起こると考えられている。これらの手法を用いて局所的に分極反転を起こして分極のパターニングを行い、SHG (Second Harmonic Generation: 第 2 高調波発生) 素子等の作製に利用することが行われている。

各種強誘電体材料の自発分極とキュリー点をまとめたものを図 1.6 に示す。¹¹⁾ これを見ると他の強誘電体と比較して LiNbO_3 は自発分極、キュリー点とも格段に大きな値を持ち、先の凍結状態に加えて、 LiNbO_3 の自発分極は基礎物性として非常に興味深い。

ところで、その優れた圧電特性や電気光学効果から LiNbO_3 バルク単結晶は各種素子に用いられてきたが、特性改善や他の素子との一体化への期待等から LiNbO_3 の薄膜化も試みられている。薄膜化の研究は 70 年代から行われてきた。当初、薄膜応用に関しては、多結晶の LiNbO_3 膜が得られ圧電性を示したことや¹²⁾ LiNbO_3 薄膜光導波路が作製できること、¹³⁾ 計算により $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造で大きな電気機械結合係数が期待できること¹⁴⁾ 等、興味深い結果が示された。また、物性に関する研究としては LiNbO_3 アモルファス薄膜が異常に大きな誘電率を示すことも報告された。¹⁵⁾ そのため、 LiNbO_3 薄膜の研究が引き続き行われたが、計算で仮定した $\text{LiNbO}_3(100)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造は作製が困難なことや、良質な薄膜作製が難しいこともあり、長らく LiNbO_3 薄膜の素子応用は進まなかった。

以後も研究は続けられたが、光導波路応用に関する研究が多く、特に LiNbO_3 膜の大きな光導波路損失が問題にされた。圧電性や電気光学効果を利用するためには前述のように自発分極が揃っていないてはならず、根本的な問題であるにもかかわらず、 LiNbO_3 膜についてこれに関する検討はあまりなされなかった。さらに、 LiNbO_3 は興味深い分極特性を有することを前で述べたが、 LiNbO_3 膜の自発分極に着目した研究、議論もあまりなかった。また、 LiNbO_3 薄膜の弾性表面波応用に関してもしばらく研究されなかった。

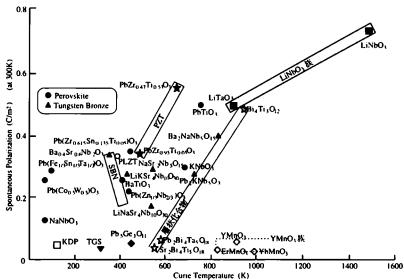


図 1.6: 強誘電体の自発分極とキュリー温度⁽¹⁾

最近、製膜法や製膜条件について検討された結果、良質な LiNbO_3 膜が得られることが報告されている。¹⁶⁾ また、 LiNbO_3 エピタキシャル薄膜の結晶成長に関する基礎研究や原子の平面上への LiNbO_3 成長も試みられるようになった。¹⁷⁾ さらに、通信技術の急速な発展も背景にはあるが、本研究を含めて、実際に作製できる LiNbO_3 膜、多層構造における弾性表面波特性の検討がなされた結果、良好な特性が期待できることが示され、¹⁸⁾ 弾性表面波特性に関する研究も増えてきた。高周波化が期待できる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や集積回路との一体化もできる Si 基板上¹⁹⁾ への LiNbO_3 製膜が行われている。 ZnO 表層を付加したダイヤモンド薄膜により優れた弾性表面波特性が得られることを先に触れたが、 ZnO のかわりに LiNbO_3 薄膜と組合せてより高周波化、高結合を図ることも提案されている。²⁰⁾

現在の急速な通信機器の進歩を背景にして、今後の LiNbO_3 薄膜の研究においては弾性表面波応用を指向した研究がさらに要求されるようになると思われる。また、基礎研究として薄膜の自発分極に着目した研究もなされる必要がある。本研究はそれらに応えるものである。

1.2 本研究の目的

さまざまな情報通信機器に弾性表面波素子は現在では必要不可欠な素子となっている。優れた圧電材料である LiNbO_3 の薄膜化を行って、その弾性表面波特性を解析し、素子応用への指針を得るのが当研究の目的である。

弾性表面波素子はほとんどの通信機器に広く用いられており、近年の情報通信・移動体通信の発展・普及により、ますます高性能な素子が求められている。 LiNbO_3 は優れた圧電・電気光学材料でこの弾性表面波素子だけではなく光素子にも広く用いられるようになっている。素子特性の改善のためにさらに最近では (1) 伝搬方向・カット方位の検討、(2) 漏洩モードなどの高次モードの追求、(3) 非圧電体薄膜 (ガラス、サファイア) との組み合わせ等が試みられているが、これらの方法では性能向上はわずかであり、限界が近いと思われる。しかし、 LiNbO_3 を薄膜化して、温度・伝搬速度の良好な基板、半導体基板や安価な基板と組合せることができれば格段の高性能化がはかれると考えられる。 LiNbO_3 の薄膜化により現状の打開が期待できるところに本研究の意義がある。また、特性の良い LiNbO_3 膜が得られれば、信号処理素子である SAW コンボルバの高効率化や光変調器などの光導波路素子への LiNbO_3 薄膜の応用といった新しい展開も期待できる。

前節までに述べたように、 LiNbO_3 以外の様々な材料も検討されているが、特性の上で LiNbO_3 薄膜はそれらに比べて有利である。さらに、近年 LiNbO_3 薄膜に関する研究が進み LiNbO_3 薄膜の弾性表面波応用が現実性を帯びてきた。

一方、前述したような LiNbO_3 の興味ある物性、特にその分極特性が多数見出されており、^{9, 10)} LiNbO_3 製膜においては新奇な現象が出現する可能性も高い。そのために、 LiNbO_3

の薄膜化に関する研究は具体的な素子応用としても将来性があるが基礎研究としても興味深い研究である。

研究内容としては、まず作製した LiNbO_3 薄膜の結晶性・配向・組成製膜条件・基板によりどのように変化するか実験・考察する。この結果から作製条件の最適化により良質な薄膜を得るとともに、各種特性を調べて得られた薄膜が素子に使用可能かどうか、さらに既存の材料に比べ特性改善ができるか検討し、 LiNbO_3 薄膜の素子応用の可能性について探る。

1.3 本論文の構成

図 1.7 に本論文の構成図を示す。

第1章では、本研究の背景、目的、意義について述べた。まず、電子回路素子として現在広く用いられている弾性表面波素子の用途、発展そして課題について説明した。その上で、早期に必要とされている弾性波素子の大幅な特性改善や将来の大きな発展のためには材料の薄膜化が必要不可欠であり、本研究はそれに沿うものであり、応用的に意義深いことを述べた。

さらに、最も優れた弾性表面波素子材料のひとつの LiNbO_3 の物性について説明し、特に LiNbO_3 は興味深い特異な誘電分極特性を持つことを述べた。 LiNbO_3 製膜においてはさらに様々な特異な現象の発現が期待でき、本研究で行った LiNbO_3 薄膜の作製・評価は電子材料の基礎研究としても非常に意義のあることを説明した。

第2章では、薄膜作製法および製膜に用いる基板を含めた製膜条件等の LiNbO_3 薄膜の作製について述べる。本研究で用いたプロセスの低温化や大きな製膜速度等の利点を持つプレーナ型マグネトロンスパッタ法について説明する。基板によって素子特性は大きく変わると考えられるが、本研究では高周波化が期待できるサファイア、高周波化に加え半導体集積回路との一体化が期待できる Si、ローコストなガラス、格段の高周波化がはかれるダイヤモンド薄膜基板を用いた。さらに、各種基板上に良質な LiNbO_3 薄膜を得るための条件について述べる。

第2章で素子応用に適した各種基板上に LiNbO_3 膜が作製できることを説明した後、膜の評価を第3章で、新製膜法による膜質改善を第4章で、膜の弾性表面波特性を第5章で述べる。

第3章では、 LiNbO_3 薄膜の評価を薄膜作製の基礎研究および応用の観点から行う。 LiNbO_3 薄膜は微細構造や自然分極の分布、膜内の応力等バルク単結品には見られない薄膜特有の興味深い物性を有すると考えられる。そこで、作製した LiNbO_3 薄膜を、焦電測定、エネルギー分散型全反射 X 線回折計によりそれらを評価した結果、 LiNbO_3 薄膜の結晶成長に関する知見を得るとともに薄膜内に存在するひずみ、分極についても初めて明らかにする。

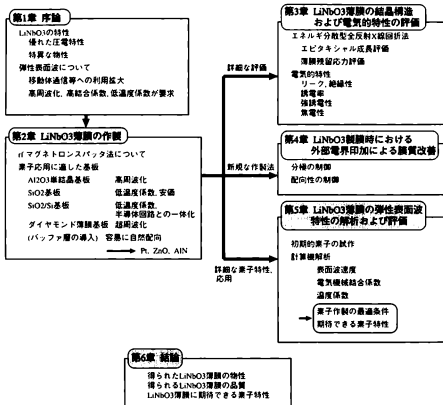


図 1.7: 本論文の構成図

また、応用の観点から、素子性能に大きな影響を及ぼす電流・電圧特性、誘電率などの電気的特性についても述べる。

第4章では、 LiNbO_3 のスパッタ製膜中に外部から電界を印加するいわゆるバイアスパッタを新規に行い、配向性、自然分極や表面荒さ等を調べる。製膜・評価・最適条件の検討といった従来の製膜手順に比較して、本手法の電界印加の特徴は積極的に膜の特性を制御していることである。

当手法により、外部からの電界印加により得られる薄膜の分極が制御できることを初めて見出した。さらに、配向も制御でき、これまで困難であった SiO_2 上への配向膜の作製も可能であることも見出した。また、製膜中の電界が膜の成長に及ぼす影響をスパッタ製膜の機構から論じる。

第5章では、弾性表面波特性の計算機解析と評価を行った。各種基板上に品質の良い LiNbO_3 薄膜が得られたので、次の段階として、まず計算機解析を利用して伝搬速度、電気機械結合係数、遅延時間温度係数の弾性表面波特性を調べる。それから、素子構造の最適な条件を見出し、薄膜の解析結果はバルク単結晶に比べて改善されることを明らかにする。さらに実際に素子を作製して特性を測定し、計算結果とよく一致すること、およびバルクに対して特性が改善することを確認する。本章では、 LiNbO_3 薄膜を用いることにより、バルク単結晶に比較して大幅な改善が期待できることを示す。

第6章では、得られた結論を各章ごとにまとめて総括とし、 LiNbO_3 薄膜の将来の展望を述べる。

参考文献

- 1) S. Tonami, A. Nishikawa and Y. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 2664.
- 2) Y. Kobayashi, N. Tanaka, K. Matsui, H. Okano, T. Utsuki and K. Shibata, J. Appl. Phys., **35** (1996) 2987.
- 3) H. Okano, Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1993) 4052.
- 4) K. Yamanouchi, H. Odagawa, T. Kojima and T. Matsumura, Electron. Lett., **33** (1997) 193.
- 5) M. Lukacs, Proc. 1996 IEEE International Frequency Control Symp. (1996) 148.
- 6) H. Nakahata, K. Higaki, A. Hachigo, S. Shikata, N. Fujimori, Y. Takahashi, T. Kajiwara and Y. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 324.
- 7) L. O. Svaased, M. Eriksrud, G. Nakken and A. P. Grande, J. Cryst. Growth, **22** (1974) 230.
- 8) I. Camlibel, J. Appl. Phys., **40** (1969) 1690.
- 9) M. Fujimura, T. Suhara and H. Nishihara, Electron. Lett., **28** (1992) 721.
- 10) E. J. Lim, M. M. Fejer, R. L. Byer and W. J. Kozlovsky, Electron. Lett., **25** (1989) 731.
- 11) 宮澤 信太郎: “光学結晶” (培風館, 1995) 第7章
- 12) N. F. Foster, J. Appl. Phys., **40** (1969) 420.
- 13) B. J. Curtis and H. R. Brunner, Mat. Res. Bull., **10** (1975) 515.
- 14) G. S. Kino and R. Wagers, IEEE Trans. Sonics & Ultrasonics, **Su-19** (1972) 413.
- 15) T. Mitsuyu and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) L48.
- 16) F. A. Armini-Leplingard, J. J. Kingston and D. K. Fork, Integr. Ferroelectr., **6** (1995) 337.
- 17) N. Fujimura, M. Kakinoki, M. Tsuboi and T. Ito, J. Appl. Phys., **75** (1994) 2169.
- 18) Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai, J. Appl. Phys., **77** (1995) 1498.

- 19) J. Lin, J. Chen, K. S. Ho and T. A. Rabson, *Integr. Ferroelectr.*, **11** (1995) 221.
- 20) H. Nakahata, A. Hachigo, K. Higaki, S. Fujii, S. Shikata, N. Fujimori, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectrics and Frequency Control*, **42** (1995) 362.

第 2 章

LiNbO₃薄膜の作製

2.1 諸言

優れた圧電性や電気光学特性を有する LiNbO₃の薄膜化が期待されている。そのため、Foster らがまず 3 極スパッタにより試みた¹⁾のを初めとして、各種スパッタ法、LPE (Liquid Phase Epitaxy), ²⁾ MBE (Molecular Beam Epitaxy), ³⁾ CVD (Chemical Vapour Deposition), ⁴⁾ Sol-Gel 法 ⁵⁾ レーザーアブレーション等の様々な方法により金、Mo、ステンレス、⁶⁾ Si, ⁷⁾ WO₃, ⁸⁾ MgO, ⁹⁾ ガラス、¹⁰⁾ LiTaO₃ ¹¹⁾等の各種基板上で LiNbO₃の薄膜化が試みられてきた。しかし、(1) 組成の Li と Nb の蒸気圧は非常に大きく異なるので組成制御が難しい上、LiNbO₃ができる Li/Nb 組成比の範囲は狭いので再現性良く LiNbO₃薄膜を作製するのは困難である。(2) さらに、素子応用のためには、薄膜に圧電性や電気光学効果が発現しなくてはならず、そのため、薄膜の結晶は最低限配向している必要があるが LiNbO₃配向膜を得るのが難しい。(3) そのうえ、膜がマルチドメインになりやすく、困難な分極処理が必要になる場合がある、等といった問題点のために、LiNbO₃の高品質な作製は困難であった。

本研究では組成ずれが小さく、高融点の材料を低温で作製できることに加えて製膜速度も大きなプレーナ型 rf マグネトロンスパッタ装置を用いて LiNbO₃薄膜の作製を試みた。さらに、良質な LiNbO₃薄膜を得るためにスパッタ条件や新規なバッファ層を吟味した。基板材料としては高周波、低コスト、半導体集積回路との一体化が図れる等の特徴をそれぞれ有する、 α -Al₂O₃、ダイヤモンド薄膜、ガラス、Si の基板を用いた。ガラス、Si 基板、特にダイヤモンド薄膜基板上には素子応用が可能な LiNbO₃膜が得られたという報告はない。さらに、X 線回折を用いて本研究で作製した LiNbO₃薄膜の配向性および組成を評価した。

本章ではまず用いた rf マグネトロンスパッタ装置の原理および利点等を説明したのち、LiNbO₃の薄膜作製法について詳細に説明した。各基板上に作製した膜の配向性を明らかにし、最適な製膜条件を見出した。さらに用いた基板材料の特性、製膜機構、利点についても考察した。

2.2 製膜方法

2.2.1 スパッタリング法

放電気体中に固体をさらすと、高エネルギーのイオンや中性原子などが固体表面に衝撃を与え、表面の物質がたたき出される。この現象をスパッタ蒸発もしくはスパッタリング現象という。スパッタリング法はこの現象を利用し、ターゲット物質からたたき出された原子やイオンを基板上に堆積させて薄膜を形成する方法である。(1) 高融点材料を低温で薄膜化できる、(2) 組成ずれが少ない、(3) 膜の付着力が大きい、(4) 特異な結晶構造が得られる、といった特徴があるため、各種材料の製膜に広く用いられている。

スパッタリング法は大きく分けると直流二極スパッタリング法と高周波 (rf) スパッタリング法の2つの方法がある。直流二極スパッタリング法ではターゲットからの熱輻射や電子衝撃による著しい基板温度上昇で膜質劣化を起こしたり、ターゲットとして金属、半導体等の導電性物質しか使えず材料選択の自由度が小さい等の欠点がある。そのため、この方法は本研究で取り扱うような絶縁体の製膜には向かない。

rfスパッタリング法では無極放電が可能となる。そのため、絶縁体材料のスパッタリングが可能となる。rfマグネトロンスパッタリング法は付着速度を増すためにrfスパッタリング法を改良した手法である。図2.1にrfプレーナマグネトロンスパッタ装置の概略図を示す。通常のrfスパッタ装置と異なるのは陰極であるターゲットの下に図2.2のようなプレーナ型の永久磁石が組み込まれている点である。表面に発生するプラズマはこの磁石によるターゲット直上の直交磁界によってターゲット近傍でリング状に閉じ込められて放電が集中し、高密度のプラズマを発生させることができる。このため、rfマグネトロンスパッタリング法を用いると(1) プラズマによる基板温度の上昇が軽減できる、(2) 膜の付着速度が大幅に増加する、(3) スパッタガスの膜中への入り込みを軽減できる等の改善をはかることができ、多種・多用途の薄膜を作製するのに用いられている。

他の LiNbO_3 薄膜作製の研究で良く用いられている手法と比較すると、LPE は 800°C 近辺の高温が必要なうえ、ミスマッチが大きい基板材料上に作製するのは困難である。CVD、Sol-Gel 法では良質な Li の原料を得るのが難しくまだ良い結果は得られていない。これらの問題がないためレーザーアブレーションが最近よく用いられるようになったが、蒸発粒子はイオン化していないので、本研究で新規に行った印加電界等の工夫が効果的でないと考えられる。そのため本研究では LiNbO_3 他各種材料薄膜の作製に rf マグネトロンスパッタを用いた。

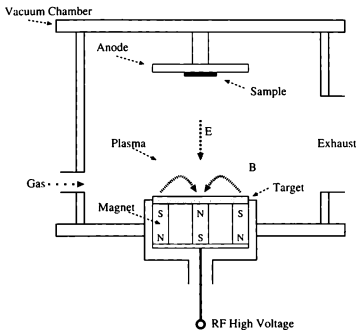


図 2.1: rf マグネトロンスパッタリング装置の概略図

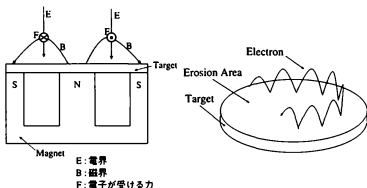


図 2.2: ターゲット部の構造

2.2.2 製膜装置と製膜手順

本研究では後章にて述べるように原製膜装置では不可能な電界印加等の機能の付加を行った。これらの変更により製膜条件は大きく影響を受けると考えられるので、再現性の確認を行うためにも、まず、 LiNbO_3 薄膜の作製に用いた装置に付いて説明する。 LiNbO_3 のみならず Pt 、 ZnO 、 AlN 等の各種材料についても製膜は rf プレーナマグネトロンスパッタ装置 (日電アネルバ社製:SPF-210H) を用いて行った。装置の構成を図 2.3 に示した。

この装置はスパッタ室、スパッタガス供給系、排気系、高周波電源、マッチング回路、基板加熱回路、水冷系等により構成されている。以下にそれぞれについて説明する。

スパッタ室 (チャンバ) はヒータ加熱により 100°C 以上でベーキングができるようになっていいる。スパッタ室内の基板ホルダ部はターゲットの直上に位置し、ターゲット・基板間距離 (以後、基板間距離と略する) を約 $30\text{mm} \sim 52\text{mm}$ の間で調節できるようになっている。またターゲット下の永久磁石によってターゲット上部には 100Gauss 程度の磁界を発生させている。ターゲットは Li_2CO_3 と Nb_2O_5 の混合焼成粉末を原料としてホットプレスにより作製した焼結ターゲットを用いた。後述するが Nb に比べて Li は再蒸発しやすいのでターゲットの組成比としては Li 過剰な組成とし、 $\text{Li/Nb} = 1.1, 1.2, 2.0$ の 3 種類のものを準備して使用した。

スパッタガスはガスボンベからレギュレータ、3 方バルブを経て装置に供給される。さらに、バリアブルリークバルブで流量調節したガスがスパッタ室へ導入される。スパッタガスには Ar 、 O_2 の混合ガスを用いた。ガス組成の調整のため組成比として $\text{Ar } 100\%, 80\%, 70\%, 60\%, 50\%$ の 5 種類のガスを用いてスパッタを試みた。

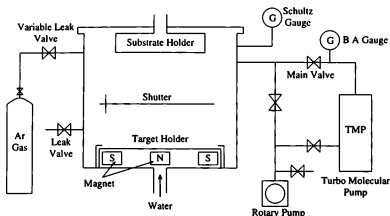


図 2.3: rf マグネトロンスパッタリング装置の構成

排気はターボポンプでおこなっており、チャンバ室内を 10^{-8} Torr 台まで排気することができる。

基板は抵抗加熱ヒータにより最高 800 °C まで加熱できる。アモルファス LiNbO_3 の結晶化温度は 500°C といわれている¹³⁾ので、これで十分と考えられる。一般に製膜温度は得られる膜の品質に大きな影響を与えるので、正確な温度計測と温度制御が必要不可欠である。スパッタ中はチャンバ内には強力な高周波と電子・イオンがあるので、温度計測には特に注意が必要である。そこで、基板温度測定にはシース型の熱電対を用いて、また、熱起電力計測器への熱電対の入力回路は他の回路とは絶縁化して、また、シースと基板ヒータ面の間に薄い熔融石英基板を配して絶縁を確保した。これらの絶縁化をしなくては強力な高周波ノイズの回り込みが起こる。また、PID 自動温度制御装置(シマデン社製:DSM-3)によって製膜中は基板温度を一定温度に保った。

大まかには以下のような手順で製膜を行った。

1. 基板を基板ホルダに取り付けて、基板を加熱しながら 2×10^{-6} Torr 以下になるまで排気を行う。
2. スパッタガスを導入し、ガス圧力を 1×10^{-1} Torr 程度まで上げて放電が開始させた後、ガス圧を設定値(数—数 10mTorr)に調節する。
3. ターゲット表面の不純物を除去し、ターゲット表面の状態を安定させるために、rf 人

表 2.1: Si の物性諸定数

結晶構造	m3m	熱容量	20.0J/K mol
格子定数	5.43Å	熱膨張係数	3.35 ppm/K
融点	1410°C	屈折率	3.49 (1.357μm)
密度	2.331	誘電率	11.8
硬度	7	光透過域	1.2 1.5 μm

力を 50~180W にしてシャッターを閉じたままスパッタを行う。これはプレスパッタ操作と呼ばれ、後章で議論するが 30 分間程度必要である。

- rf パワーを設定値にしてシャッターを開けてスパッタ堆積を行う。

2.3 基板材料

先に述べたように LiNbO_3 の薄膜化は各種基板上で試みられてきた。本研究は特に弾性表面波素子への応用の観点から Si 単結晶基板とサファイア単結晶基板およびダイヤモンド薄膜基板を用いた。各基板に付き、その基板上に LiNbO_3 を薄膜化することの意義、利点および目指すデバイスや、基板の性質について以下に説明する。

(a) Si 単結晶

Si は良く知られているように半導体材料で、集積回路等に最も広く用いられている電子材料の一つである。そのために高純度な安定した単結晶やウェハが比較的容易に入手でき、さまざまな方面で研究・開発された結果その物性に関する知見が多く、取扱技術もほぼ確立されている。Si 単結晶の諸定数を表 2.1 に示す。

Si 上に LiNbO_3 の優れた圧電膜や光学膜ができれば今まで個別に実装されていた増幅器や信号処理回路等の能動素子と弾性表面波素子や光導波素子などの機能素子との一体化が期待できる。そのため、Si 基板上に LiNbO_3 の製膜が試みられている。しかし、 LiNbO_3 は酸化物であるので Si 単結晶基板上に直接製膜した場合は Si - LiNbO_3 界面に SiO_2 膜ができるので膜質が悪化してしまい LiNbO_3 の興味深い諸電気特性は利用しにくくなる。また、Si 基板は導電性があるために、 LiNbO_3 の界面が電気的に短絡されてしまう。そのために素子の表面波速度が遅くなるという問題もある。その結果、長らく LiNbO_3 の特性を発揮できる膜が Si 単結晶基板上には得られていなかった。

そこで、当研究では Si 上に水蒸気酸化等であらかじめ SiO_2 膜を作製したものを基板に用いることにした。 SiO_2 の諸定数は表 2.2 に示す。 LiNbO_3 では温度係数が大いという

表 2.2: SiO_2 (溶融石英)の物性諸定数

結晶構造	非晶質・等方	熱膨張係数	0.55ppm/K
軟化点	1700°C	屈折率	1.456(643.8nm)
密度	2.21	誘電率	3.75
硬度	5-7	光透過域	200nm-4.2 μ m

問題があるが、 SiO_2 は温度係数の符号が LiNbO_3 とは逆で、素子の温度特性の改善が期待できる。ただ、 SiO_2/Si 基板直上に製膜した場合も配向膜を得るのは困難で、アモルファス膜や多結晶膜しか得られないので自発分極が消失して圧電性や電気光学効果などの機能性を失ってしまう。そこで、アモルファス上にも容易に配向膜が得られる材料をバッファ層に用いた。

SiO_2/Si 上への製膜はガラス上への製膜と同等の結果が期待できるので、本研究ではこれらをまとめて扱った。

(b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は LiNbO_3 の構造と類似でコランダム構造と呼ばれている。 LiNbO_3 の擬イルメナイト構造においてLi、NbイオンをAlで置き換えればはは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造になる。そのため、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上には LiNbO_3 がエピタキシャル成長することが期待される。 LiNbO_3 格子定数は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の格子定数とa軸で8.22%、c軸で6.70%の差がある。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は硬度が大きいので、音速が大きく(縦波で10000m/s以上)、素子の高周波化が図れる。また、熱膨張係数は LiNbO_3 に比べて小さいので、温度特性の改善も図れる。

本研究では光応用は扱わないが、 LiNbO_3 は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ より屈折率が大きく LiNbO_3 薄膜は光導波路になるので、これまで光導波路の作製をめざして $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上の LiNbO_3 製膜が行われてきた。光損失などの問題のために良い光特性をもった膜はまだあまり得られていないものの、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶上では LiNbO_3 がエピタキシャル成長することが知られている。

本研究ではこの LiNbO_3 エピタキシャル膜の弾性表面波応用を見込んで、代表的なカットである $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$ 面、 $(11\cdot0)$ 面、 $(01\cdot2)$ 面で薄膜作製を試みた。

$\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造においては良好な光導波特性と弾性表面波特性が予想でき、性能の良い光導波デバイスや弾性表面波デバイスの作製はもとより、さらに、それらにあわせて音響光学効果を用いた音響光学デバイスの実現が期待されている。

表 2.3: 各種材料の弾性表面波特性¹⁹⁾

	表面波速度 (m/s)	電気機械 結合係数 (%)	温度係数 $TC D(\text{ppm/K})$
quartz(ST cut)	3158	0.16	0
LiNbO ₃	3980	5.5	75
ZnO/Diamond	10520	3.1	22
	7180	5.0	30
LiNbO ₃ /Diamond	11890	9.0	...

(c) ダイアモンド

LiNbO₃の基板材料としては全くの新規の材料である。ダイヤモンドは熱伝導率や硬度等に極だった特徴を有する。ダイヤモンド中の欠陥や不純物混入によりかなり変化するものの、熱伝導性は物質中最高で、銀の2倍程度である。さらに熱膨張係数が非常に小さい(0.8 ppm/K)ので素子の温度特性改善が期待できる。また、最高の硬度を有するため音速が極めて大きい。

このように、弾性表面波応用においてはダイヤモンドは他の材料に比べて伝搬速度が格段に大きく、素子の高周波化には最適である。また、熱膨張係数が小さいなど温度安定性もよいので温度特性改善の可能性もある。ただ、ダイヤモンドは非圧電体なので、素子応用上単独では使用が困難であり、他の圧電材料と組みあわせる必要がある。そのため、圧電材料としてZnO等が用いられているが、LiNbO₃とダイヤモンドの両者を組み合わせると、表2.3のようなこれまで以上の大きな伝搬速度、電気機械結合係数、小さな温度係数が得られることが期待されている。¹⁹⁾

ただし、素子作製のためには適当な面積を持つ基板が必要になる。大きいダイヤモンドの単結晶を入手もしくは高温高圧合成して使用するの入手性やコスト的にみて現実から程遠い。しかし、面積は必要であるが、SAWは表面を伝わる波であるので厚みは薄くても差し支えない。そのため、ダイヤモンド薄膜が最適である。

近年のダイヤモンド薄膜作製技術の発展により、メタンと水素の混合ガスを原料ガスとする熱フィラメント(CVD)法、プラズマ(CVD)法などによりダイヤモンド薄膜が作製できるようになり、ダイヤモンドのSAW素子利用は現実的になった。

2.4 LiNbO₃薄膜の配向性・組成等の評価

rfスパッタ法により前述の各種基板およびバッファ層上にLiNbO₃薄膜を作製し、LiNbO₃膜の結晶性、特に配向について調べた。応用上、LiNbO₃膜で特に必要とされるのは配向性である。無配向であると、LiNbO₃膜の自発分極が各配向ごとに打ち消しあって圧電性が消失して素子に用いることができない。また、配向性の良否は素子特性に関わる。理論的な検討によると配向の方位分布の偏差値が5°程度、つまりX線の回折ピークのロッキング曲線半値全幅にして10°以内であれば、圧電膜として十分使えたとされている。²⁰⁾上記の10°はあくまで目安である。詳細は第5章で議論するが、自発分極が小さくなると表面波速度、電気機械結合係数等の素子特性が劣化するので、配向性の良い膜ほど良好な特性が期待できる。

前述のようにα-Al₂O₃上のLiNbO₃製膜はこれまで各種製膜法で試みられており、また、SiO₂上のPt、ZnO、AlNの製膜も広く行われているので、これらの製膜そのものにはあまり独自性がない。しかし、第3章以降で評価、作製、表面波特性の解析等の新規な試みをしているので、それらとの関連でこれらへのLiNbO₃製膜については主にその概要を説明した。ダイヤモンド薄膜上への製膜に関してはほとんど報告例がないので、製膜条件と得られた膜および製膜機構について議論した。

2.4.1 サファイア単結晶基板上へのLiNbO₃製膜

LiNbO₃とサファイア(α-Al₂O₃)とは結晶構造が極めて似ているので、サファイア上にはLiNbO₃のエピタキシャル成長が期待できる。^{16, 17)} LiNbO₃エピタキシャル膜の製膜を目指して、スパッタ製膜の条件を基板温度500-650°C、スパッタガス圧力5-80mTorrの範囲で変化させて製膜を試みた。ガス組成は主にAr:O₂=70:30、50:50の2種を用いた。基板間距離は40mmである。LiNbO₃においては組成制御が重要であるので薄膜のLi/Nb組成について、また、素子応用上重要なLiNbO₃膜の配向と温度依存性について論じた。

用いたα-Al₂O₃基板

用いたα-Al₂O₃基板は代表的なカットであるα-Al₂O₃単結晶基板(00-1)面、(01-2)面および(11-0)面の3種類である。基板の厚さは0.33mmで、基板表面は鏡面研磨仕上げ裏面はラッピング仕上げである。表面波応用の場合、基板裏面をラッピングしておく、裏面で波が散乱されて不要なバルク波が立たないという利点がある。

α-Al₂O₃基板は洗浄を行ったのち製膜に用いた。洗浄として水に3時間以上つけたあと5分間流水にさらし、次に水、アセトン、水、アセトン、2-プロパノールの順でそれぞれ5分間ずつ超音波洗浄を行い、窒素ブロー中で乾燥させた。

表 2.4: α - Al_2O_3 上への LiNbO_3 製膜で高い配向性が得られたスパッタ条件
(基板温度: 650°C, rf 電力: 100W)

構造	ガス $\text{Ar}:\text{O}_2$ 組成比	ガス圧 (mTorr)
$\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$	70:30	20
$\text{LiNbO}_3(012)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$	70:30	10
$\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$	50:50	10

LiNbO₃ 薄膜の配向

さまざまなスパッタ条件にて製膜を行った結果、図 2.4 の X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) パターンに示すように、 α - Al_2O_3 基板の (00-1), (01-2), (11-0) 各カット上にそれぞれ $\text{LiNbO}_3(00-1)$, (01-2), (11-0) 配向膜が作製できた。なお、 $(kl \cdot m)$ は LiNbO_3 や α - Al_2O_3 等の 3 方晶系における結晶面指数の表記であるが、 \cdot を省略して以後は (klm) と簡素に表記する。結晶軸 $[kl \cdot m]$ も同様に $[klm]$ と表記した。得られた配向の中でも、特に $\text{LiNbO}_3(001)$ 配向膜は広いスパッタ条件範囲で得られ、基板温度 650°C、ガス組成は $\text{Ar}:\text{O}_2=50:50$ においては、スパッタガス圧力 10-40mTorr 範囲で (001) 配向した。LiNbO₃ (001) 面は原子密度が大きいため、配向しやすいと考えられる。

また、配向性は表 2.4 の条件で最も良い値が得られ、LiNbO₃ 回折ピークのロッギングカーブ半値全幅で (001), (012), (110) 配向それぞれで 0.60°, 1.2°, 0.4° と、弾性表面波応用には十分なものが得られた。

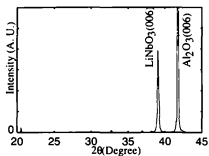
また、 α - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上の LiNbO₃ 薄膜の LiNbO₃(001) X 線回折のロッギングカーブ半値幅の膜厚依存性を図 2.5 に示す。膜厚の増加にしたがって半値幅が減少し、300nm 以上で一定になるのが示された。半値幅が減少するのは、各結晶粒の成長に伴って結晶粒の合体がおこり方位が淘汰されていくためであると考えられる。この結果から膜厚 300nm 以上で結晶性の良い LiNbO₃ 薄膜が得られることがわかった。

面内の配向つまりエピタキシャル成長については後章で面内 X 線回折計により高精度な評価を行ったので詳細はそちらで述べるが、得られた LiNbO₃ 配向膜はそれぞれ α - Al_2O_3 基板上にエピタキシャル成長していた。

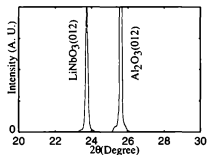
LiNbO₃ 薄膜の Li/Nb 組成比

LiNbO₃ 系の材料は Li/Nb 組成比にとても敏感で、擬イリメナイトの LiNbO₃ 結晶が得られる組成条件は狭い。製膜条件を変化させると XRD パターン中に図 2.6 のような LiNb_3O_8 や Li_3NbO_4 のような組成の異なる相が現れた。

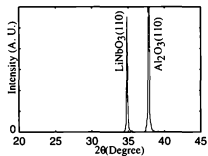
そこで、得られた膜の XRD パターンを調べたところスパッタ条件と膜の組成に表 2.5



(a) $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ (膜厚 330nm)



(b) $\text{LiNbO}_3(012)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$ (膜厚 300nm)



(c) $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ (膜厚 300nm)

図 2.4: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の XRD パターン

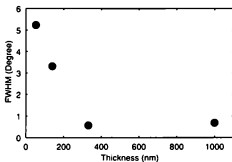


図 2.5: $\text{LiNbO}_3(001)$ 回折のロックンカーブ半値幅の膜厚依存性

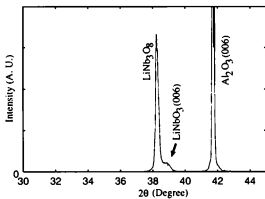


図 2.6: LiNbO_3 相があらわれた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 上薄膜の XRD パターン

表 2.5: LiNbO_3 膜組成のスバッタ条件依存性

膜の組成	Li rich	Li poor
ターゲット組成	Li rich	Li poor
スバッタガス圧	高	低
O_2/Ar 比	高	低
基板温度	低	高

のような関係を見出した。また、XRD パターンによる結晶系の分析では組成がおおまかにしか把握できないことと、特に、薄膜結晶の粒界への偏析による組成のずれが懸念されたので、より組成が定量的に評価できる、誘導結合プラズマ (ICP: Inductively coupled plasma) 発光分析と X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) により膜の組成を評価したが、X 線回折と同様の傾向を示した。また、2 次イオン分光分析 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy) による結果¹⁶⁾とも一致した。これから、偏析による組成比のずれなども多少は考えられるものの、得られた膜の組成比はおおまかには X 線回折により十分行えることがわかった。

前述のように $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 上の $\text{LiNbO}_3(001)$ 製膜においては広いスバッタ条件の範囲で $\text{LiNbO}_3(001)$ 膜が得られたが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$ 上や $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 上ではそれぞれ $\text{LiNbO}_3(012)$ 、 (110) 膜は狭い範囲でしか得られなかった。

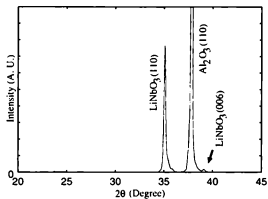
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$ 基板の場合はスバッタ条件がずれると $\text{LiNbO}_3(100)$ 、 $\text{LiNbO}_3(001)$ 配向が得られることがあったが、これに関しては、すでに詳しい報告¹⁸⁾がある。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 基板の場合では、図 2.7 のようにスバッタ条件がずれると $\text{LiNbO}_3(001)$ 配向が現れ、同図 (a) の Li poor な条件でも、(b) の Li rich な条件でも $\text{LiNbO}_3(001)$ 配向が配向した。同図はガス組成比が $\text{Ar}:\text{O}_2=50:50$ であり、10mTorr で (110) 配向が得られたが、ガス組成比が $\text{Ar}:\text{O}_2=70:30$ 場合は 20mTorr で (110) 配向が得られ、同様にガス圧がずれると $\text{LiNbO}_3(001)$ が得られた。 $\text{LiNbO}_3(001)$ 面は原子密度が高く配向しやすいためであると考えられる。

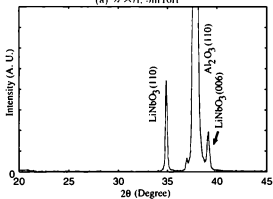
LiNbO_3 薄膜を得るためには Li/Nb 組成比の制御が重要であり、スバッタ条件による組成比の調整が可能であることが示された。

基板温度依存性

表面のラフネスや他のプロセスとの整合性そして膜内の熱ひずみを改善するためには、製膜温度はできるかぎり低いことが望ましい。そこで、温度を下げ製膜を試みた。 LiNbO_3 の融点は 1253°C と高く、これまで他の製膜法では基板温度は 600°C 以上の高温が必要



(a) ガス圧: 5mTorr



(b) ガス圧: 20mTorr

図 2.7: 最適条件からずれた条件下で製膜した α - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ 上の LiNbO_3 膜の XRD パターン

(基板温度 650° , ガス組成は $\text{Ar}:\text{O}_2=50:50$)

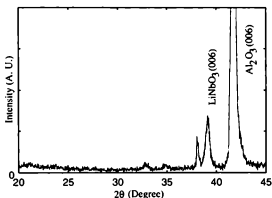


図 2.8: 低い製膜温度による $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ の XRD パターン (膜厚: 250nm)

であった。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 基板上への製膜においては、基板温度を 600°C に下げると $\text{LiNbO}_3(001)$ が配向し、 $\text{LiNbO}_3(110)$ は得られなかった。しかし、本研究では rf マグネトロンスパッタ法を用いることにより図 2.8 の XRD パターンに示すように $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 上の LiNbO_3 製膜においては 500°C までは LiNbO_3 軸配向膜が得られ、かなりの低温化が図れることを明らかにした。

2.4.2 SiO_2 上への LiNbO_3 製膜

SiO_2/Si 基板は $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ ウェハを $1\text{cm} \times 2\text{cm} \cdot 2\text{cm} \times 3\text{cm}$ の大きさにへき割して用いた。ただし、 SiO_2 の膜厚は 5000 \AA である。温度を 400°C - 650°C 、スパッタガス圧を 5mTorr - 80mTorr の範囲で変化させて LiNbO_3 製膜を試みた。得られた試料の XRD パターンを図 2.9 に示すが、 SiO_2 直上には LiNbO_3 配向膜は得られなかった。

用いたバッファ層

そこで、 LiNbO_3 配向膜を得るためにアモルファス上に自然配向するバッファ層の導入を行った。バッファ層材料として Pt, ZnO, AlN の 3 つ用いた。以下にそれぞれの特徴を説明する。

- Pt: アモルファス基板上にも容易に (111) 面が自然配向。また、Pt 膜は導電膜なので下部電極として使用可能。逆に LiNbO_3 を光学応用に用いる場合には向かない。ま

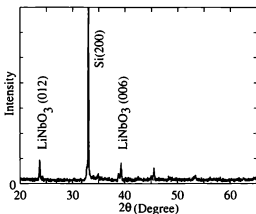


図 2.9: SiO_2 上に製膜した LiNbO_3 配向膜の X 線回折パターン

た、Pt 層は弾性表面波特性にはよい影響は与えない。

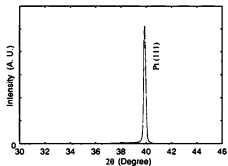
- ZnO : アモルファス基板にも容易に (001) 面が自然配向。ドーピングにより透明導電膜にもなる。
- AlN : アモルファス基板にも容易に (001) 自然配向。高音速。絶縁性良。上記の材料の内では最も弾性表面波応用にはよいと考えられる。

他に、 Si_3N_4 ²¹⁾、 LiTaO_3 ²²⁾ を用いた例もある。しかし、これらの材料ではアモルファス上には配向性の良い膜を得るのは難しいと考えられる。

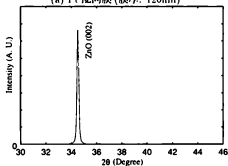
バッファ層の製膜

表 2.6 のスパッタ条件により、 $\text{Pt}(111)$ 、 $\text{ZnO}(001)$ 、 $\text{AlN}(001)$ の自然配向膜が SiO_2 上に得られた。図 2.10 にその XRD パターンを示す。表 2.6 は最も良い配向性が得られた条件で、回折ピークのロッギング曲線半値幅は Pt (膜厚: 120nm)、 ZnO (膜厚: 2 μm)、 AlN (膜厚: 1.7 μm) それぞれで、 1.6° 、 2.2° 、 2.4° であった。膜厚を小さくしても半値幅は、膜厚 25nm の $\text{Pt}(111)$ 膜で 1.85° 、膜厚 0.6 μm の $\text{ZnO}(111)$ 膜で 2.3° 、とあまり変わらなかった。

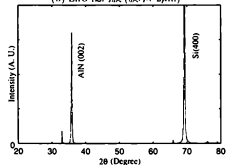
バッファ層の配向性の温度依存性はダイヤモンド上への製膜のところで、 SiO_2 上の場合との比較として議論する。



(a) Pt 配向膜 (膜厚: 120nm)



(b) ZnO 配向膜 (膜厚: 2μm)



(c) AlN 配向膜 (膜厚: 1.7μm)

図 2.10: SiO₂上に製膜したバッファ配向膜の X 線回折パターン

表 2.6: バッファ層の製膜条件

	ターゲット	rf 電力 (W)	基板温度 (°C)	スパッタガス	ガス圧 (mTorr)	製膜時間 (Min.)
Pt	金属 Pt	40	600	Ar	20	15
ZnO	ZnO 焼結 (Li ドープ)	180	350	Ar:O ₂ =50:50	10	60
AlN	金属 Al	160	150	Ar:N ₂ =50:50	2.5	60

バッファ層上への LiNbO₃ 配向膜の製膜

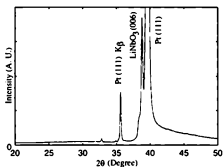
SiO₂ 上にバッファ配向膜が得られたので、その上への LiNbO₃ 製膜を試みた。その結果、図 2.11 の XRD パターンに示すように LiNbO₃(001) つまり c 軸配向膜が得られた。

LiNbO₃(001) が配向するのは、Pt(111)、ZnO(001)、AlN(001) 表面の結晶構造が 3 回対称性を有しているので、3 回対称の LiNbO₃(001) が配向したものと考えられる。また、 α -Al₂O₃ 基板への製膜のところで述べたように(001) 面は原子密度が大きく配向しやすい面であることも影響していると思われる。

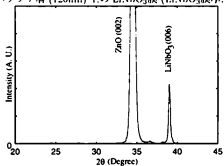
表 2.7 のスパッタ条件で最もよい配向性の膜厚 300nm の LiNbO₃(001) 膜が得られ、ロッキング半値幅は Pt、ZnO、AlN バッファ層それぞれの場合で 1.6°、3°、3.5°であった。バッファ層の中では Pt が最も配向性が良いため、最も配向性の良い LiNbO₃ 膜が得られた。配向膜の膜厚依存性については、Pt 上に 900nm の LiNbO₃ 膜を作製したが配向性は 300nm の場合とあまり変わらず、1.88°であった。得られる LiNbO₃ 膜の配向性はバッファ層の配向性に大きく左右された。そのため、配向性の良い LiNbO₃ 膜を得るためにはまず、バッファ層の配向性の改善が必要である。

表 2.7: 各バッファ層上への LiNbO₃ 膜の製膜条件
(基板温度: 600°C, rf 電力: 100W, 製膜時間: 60 分)

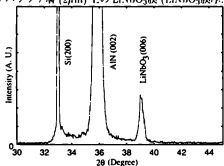
	ガス組成比 Ar:O ₂	ガス圧 (mTorr)
LiNbO ₃ /Pt	50:50	10
	70:30	50
LiNbO ₃ /ZnO	70:30	40
LiNbO ₃ /AlN	50:50	12



(a) Pt バッファ層 (120nm) 上の LiNbO_3 膜 (LiNbO_3 膜厚: 300nm)



(b) ZnO バッファ層 (2 μm) 上の LiNbO_3 膜 (LiNbO_3 膜厚: 300nm)



(c) AlN バッファ層 (1.7 μm) 上の LiNbO_3 膜 (LiNbO_3 膜厚: 300nm)

図 2.11: バッファ層上の LiNbO_3 膜の X 線回折パターン

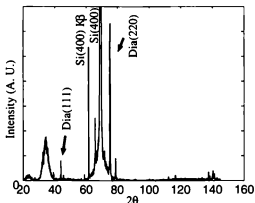


図 2.12: Diamond/Si の XRD パターン

2.4.3 ダイヤモンド薄膜基板上への LiNbO₃製膜

用いたダイヤモンド薄膜基板は、Diamond/Si の 2 層構造で、Si 基板は厚さ 1mm の基板である。音速の大きなダイヤモンド薄膜をほぼ基板としてみなせるようにダイヤモンド膜の膜厚は 15-20 μ m とかなり大きめになっている。図 2.12 に示したように膜は多結晶膜で (110) が優先配向している。製膜後に薄膜表面が鏡面研磨処理されている。製膜法は熱フィラメント CVD 法である。

このダイヤモンド薄膜基板を王水に 3 時間以上つけたあと 5 分間流水にさらし、次に水、アセトン、水、アセトン、2-プロパノールの順でそれぞれ 5 分ずつ超音波洗浄を行って試料とした。

ダイヤモンド薄膜直上への LiNbO₃膜の製膜

ダイヤモンド薄膜直上への LiNbO₃膜の製膜をスパッタ条件を変化させて試みた。しかし、製膜した多くの LiNbO₃薄膜はダイヤモンド薄膜上から剥離してしまった。剥離した基板面には膜がまったくついていなかった。剥離は製膜中ではなく降温過程で起こっている。これには以下のような原因が考えられる。

- スパッタ膜中のストレス。
- 熱膨張係数がダイヤ (0.8 ppm/K) と LiNbO₃(a 軸で 15.4 ppm/K) では大きく異なる。

- スパッタ製膜における強い付着力の元となっている混合層ができにくい。
- プラズマによる高エネルギーの酸素がダイヤモンド表面の炭素と反応して、界面を脆化させる。

特に、パラメータとしてガスの組成と圧力を変えて製膜を試みたところ、ガスの O_2 組成を大きくする、または圧力を大きくすると、つまり、酸素分圧が大きくなると剥離が進むようである。これから、分圧が上がると酸素で脆化する炭素が増えて付着力が低下することが考えられる。

また、剥離の原因が酸素による表面の侵食や熱膨張係数の差であるとする、基板温度を下げるとこれらが緩和されて剥離を防げると考えられる。表 2.8 の剥離の基板温度依存性に示す通り、推測どおり、低温では剥離が防げる。ただし、温度以外の条件は rf 電力 100W、ガス $Ar:O_2 = 70:30$, 40mTorr とした。

表 2.8: 剥離の基板温度依存

基板温度 (°C)	450	500	550
剥離	なし	なし	全面に細かく剥離

さらに、XRD パターン (図 2.13: 650°C, 20mTorr, $Ar:O_2=70:30$) では $LiNbO_3$ のものとしては $LiNbO_3(001)$ の回折線が最も強く、膜の配向は (001) つまり c 軸配向していると考えられるが、ピーク強度は小さくてサファイアや Pt 上のものに比べて 1/100 程度であり、配向度はかなり悪いと考えられる。

剥離や配向性の評価からダイヤモンド薄膜基板直上に $LiNbO_3$ を製膜するのは困難と考えられる。そこで、 SiO_2 の場合と同様に素子応用に使える $LiNbO_3$ c 軸配向膜を得るためにバッファ層が必要と思われた。そこで、Pt, ZnO, AlN を試みた。

Pt バッファ層を用いた $LiNbO_3$ 配向膜の製膜

Pt は SiO_2 上で容易に (111) 面が自然配向する。この (111) 面は 3 回対称なので、3 回対称の $LiNbO_3(001)$ 面が配向することを示した。同様にダイヤモンド上にも Pt(111) 自然配向膜が得られると都合が良い。

そこで、ダイヤモンド薄膜基板上にスパッタ条件を変化させて Pt 製膜を試みた。ダイヤモンド上への Pt 製膜においては、スパッタガスや膜に酸素が含まれないこともあり $LiNbO_3$ 製膜の場合のような膜の剥離は見られなかった。

Pt 膜の配向性の温度依存性には興味深い結果が見出された。 SiO_2 上には Pt は (111) 以外の配向を得るのは困難であるが、ダイヤモンド薄膜上には Pt(110) 配向が得られた。

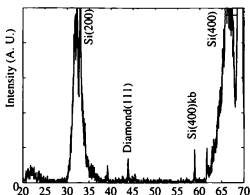


図 2.13: LN/Diamond/Si の XRD パターン

さらに、基板温度が低下すると図 2.14 に示すように配向が (110) から (111) に移行することが明らかになった。そこで、(110)、(111) それぞれの配向について検討する。

Pt(110) 配向であるが、これは、用いたダイヤモンド薄膜が (110) 優先配向しているためと考えられる。ダイヤモンド ($a=3.5667$)、Pt($a=3.9231$) なので、Pt(110)/Diamond(110) において、面内で Pt[200] // Diamond[111] とすると Pt(200) で $a=1.962$ 、Diamond(111) で $a=2.060$ なので missfit は -4% (室温) ほどとなる。また、ダイヤモンドは熱膨張が小さいので、600°C ではさらに改善される。Pt(110) 面上への LiNbO_3 の製膜はいままで試みられたことはないのですがさらに LiNbO_3 製膜を試みたが、Pt-ダイヤモンド界面で剥離が起これ LiNbO_3 膜は得られなかった。これについては今後の研究に期待したい。

Pt(111) 膜は低温でしか得られず、その結晶性、配向性に不安がある。そこで、配向性の温度依存性を調べた。同じ製膜条件で製膜した SiO_2/Si 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 面基板との配向性の比較を表 2.9 に示す。ダイヤ基板上では室温ですら (111) 配向する。室温の場合は製膜終了時にはスパッタにより 70°C 程度まで基板温度が上がった。また、(111) 配向に関しては、 SiO_2/Si に比べてダイヤ薄膜基板上では格段に低温 (100°C) で配向性のよい膜が得られた。この製膜機構について以下に考察を行った。

前述したが用いたダイヤモンド薄膜の表面は研磨が行われている。ダイヤモンドの研磨においてはダイヤモンドは極めて硬いので表面は微細にへき開することにより平坦になることが知られている。したがって、ダイヤモンド薄膜の研磨表面ではほぼ理想的なへき開表面が得られていると考えられる。つまり、表面はでこぼこしてはいるが、それぞれのグレインの表面はへき開により作られているので、原子的に平坦な表面になっている。

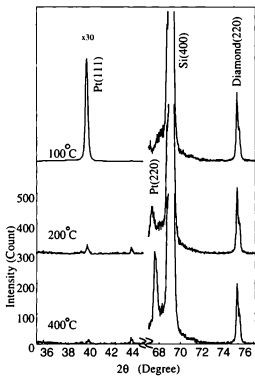


図 2.14: Pt/Diamond/Si の XRD パターン温度依存性

表 2.9: Pt 膜配向性 (ロッキングカーブ半値幅) の基板温度依存性

基板温度 (°C)	SiO ₂ /Si	α -Al ₂ O ₃ (001) cut	Diamond/Si
650	3.59	0.267	3.73 (220)
400	4.96	0.546	4.87 (220)
200	6.94	0.684	*
150	7.84	0.709	*
100	8.03	0.809	2.86 (111)
R.T.(70)	-	-	5.61 (111)

SiO₂/Si, α -Al₂O₃に関しては (111) 配向の半値幅

また、他の条件は 40W, 15 分, 20mTorr

∴無配向

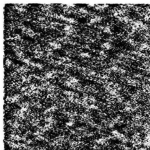
*:(220),(110) の混在

また、ダイヤは反応性が小さいので表面には異物などは付着しにくい。

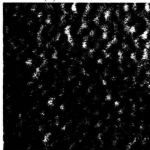
このダイヤへき開表面にスパッタ粒子がやってくると、ダイヤ結晶は硬いのでスパッタ粒子は表面にダメージを与えることなく、または、非弾性的衝突でエネルギーを低下させることなく、大きなエネルギーでマイグレーションする。そして、グレインバウンダリーで優先的にトラップされて、そこから成長がはじまる。よって、低温で配向性の良い膜が得られるものと考えられる。

この考察を検討するために、ごく薄く Pt を製膜した試料の AFM 観測を行った。AFM 観察像を図 2.15 に示す。図 (a),(b),(c) のラフネス (Rms) はそれぞれ 3.599×10^{-2} nm, 2.647×10^{-2} nm, 6.819×10^{-2} nm と 15 秒のものが一番小さいことが示された。前述の考察の成長過程ではグレインバウンダリーつまり谷の部分から成長するとした。すると、初期成長 (15 秒製膜) ではまず谷の部分が埋まっていくのでラフネスが一時的に良くなると考えられ、上記の実験結果と符合する。

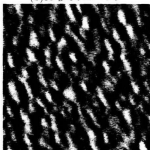
15 秒製膜の試料の表面はダイヤの一部が Pt で覆われているはずであるが、上記 AFM 像ではそれは分かりづらいので、さらに簡単な実験で検討した。室温で Pt を製膜後つづいてさらに 600°C の高温で製膜を行った。もしダイヤ薄膜が表面にむき出しになっていれば、Pt(110) 配向が現れるはずである。結果は室温の製膜時間を 30 秒とした試料では Pt は (111) 配向していた。しかし、室温 15 秒製膜後つづいて 600°C の製膜を行った試料ではわずかに (110) 配向が混入していることがわかった。これから、15 秒製膜の試料の表面はダイヤと Pt が分布している、つまり、初期成長中であること、30 秒のものは初期成長以後のものであることが確認できた。さらに XPS や LEED 等の他の表面分析法を用いて評価するのがよいが今後の研究を待ちたい。



(a) ダイヤ表面



(b)15 秒 Pt スパッタ



(c)30 秒 Pt スパッタ

図 2.15: 表面モフォロジー (AFM 像:200nm 角)

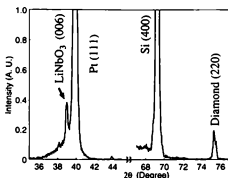


図 2.16: LiNbO₃/Pt/Diamond/Si の XRD パターン
(LiNbO₃膜厚: 300nm, Pt 膜厚: 720nm)

さて、素子応用のためにはできるかぎり配向性の高い Pt(111) 膜を得る必要がある。また、Pt は密度(比重)が大きいため弾性表面波素子材料に用いた場合は表面波速度つまり動作周波数を低下させてしまう。そのため、速度低下を防ぐために、できるかぎり Pt 膜厚は小さくした方がよい。そこで、配向性の改善と膜厚の低減を試みた。

配向性の改善のために、上記の検討においても行ったが、まず 100°C で薄く Pt 製膜した後 600°C で Pt 製膜するという、2 段階の Pt 製膜を行った。この方法により、半値幅 2 度以内の Pt(111) 配向膜が得られた。なお、このときの Pt の成長速度は基板温度 100°C で 40nm/min、600°C で 8nm/min であった。

前述の 2 段階の製膜においては、Pt の配向度が問題にならないのなら 2 段階の高温での製膜が省略できる。つまり、まず薄さの限度は初期層で決まる。そこで初期層を薄くすることを試みた。上記の検討でも述べたが、初期層の製膜時間は 30 秒程度は必要であった。更に上に製膜する LiNbO₃ 膜によるストレスもあるので、後述するが、実際には Pt 膜厚はさらに必要であった。

さて、Pt(111)/Diamond/Si の上に LiNbO₃ 製膜を行ったところ、図 2.16 の XRD パターンに示されるように LiNbO₃ c 軸配向膜が得られた。Pt の製膜条件は 10W, Ar 20mTorr で 1 段階目は 100°C 15 分、2 段階目は 600°C 15 分で膜厚 720nm と、初期段階なのでかなり厚く積んだ。LiNbO₃ の製膜条件は 600°C, 100W, Ar:O₂=70:30, 50mTorr 60 分である。

次に Pt 膜厚の低減を試みた。そこで、LiNbO₃ の製膜時間を 2 時間(膜厚 600nm)に固定し、Pt の製膜時間を短くし薄くして、さまざまな Pt 膜厚で試料作製を試みた。ダイ

表 2.10: ZnO 膜配向性の基板温度依存性

基板温度 (°C)	SiO ₂ /Si	Diamond/Si
390	2.49	-
350	2.20	4.05
300	3.48	3.24
200	>10	3.33
R.T.	>10	6.28

(111) 配向の半値幅

また、他の条件は 180W, 15 分, 10mTorr

…無配向

ヤ直上への LiNbO₃ 製膜の場合ほどではないとはいえ、あまり薄い Pt 膜では、その上に LiNbO₃ 膜を堆積させると Pt 膜ごと剥離してしまうことがわかった。限度は 1 段階目では 100°C/30 秒、2 段階目は 600°C/5 分程度 (Pt 膜厚 60nm) であった。

結局 LiNbO₃(600nm)/Pt(60nm)/C(20μm)/Si(1mm) が得られ、LiNbO₃ c 軸のロッキングカーブ半値幅は 2.1 度、Pt の半値幅は 1.7 度であった。

さらに Pt を薄くするためには、Pt-Diamond 界面の付着力を強くしなくてはならない。SiO₂/Si 上での Pt 製膜においても行われていることではあるが、Ti や Fe 等の基板と馴染みの良さそうな材質を初期層に追加する手法が考えられる。

ZnO バッファ層を用いた LiNbO₃ 配向膜の製膜

ZnO も Pt と同様に rf マグネトロンスパッタ法により SiO₂ 基板上に容易に自然配向して、高品質な ZnO(001) 配向膜が得られる。そこで、SiO₂ 基板上の製膜における最適条件 350°C, Ar:O₂ = 50:50, ガス圧 10mTorr, rf 電力 180W により、ダイヤモンド薄膜上への ZnO 製膜を試みたが ZnO はほとんど配向しなかった。

そこで、Pt バッファ層製膜で行ったのと同様に、配向の基板温度依存性を調べた。結果は表 2.10 のようになり、SiO₂/Si に比べて、ダイヤモンド薄膜上ではより低温で ZnO(002) 配向膜が得られることがわかった。Pt と同様に ZnO でもダイヤモンド上の製膜では製膜温度の低減化が期待できることが示された。

次に、ZnO/Diamond/Si への LiNbO₃ の製膜を試みた。ZnO 膜厚は 300nm とした。しかし、600°C で LiNbO₃ を積むと、ZnO 膜ごと剥離してしまった。LiNbO₃ 製膜時の基板温度を下げると、剥離はかなり緩和された。500°C, 20mTorr で製膜した LiNbO₃ では、図 2.17 の XRD パターンが示すように ZnO 上に LiNbO₃ c 軸配向膜が得られた。

Pt の場合は Pt 膜厚 60nm 以下では剥離が起こったが、それに比べて ZnO 膜はかなり

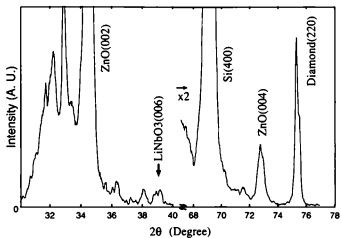


図 2.17: $\text{LiNbO}_3/\text{ZnO}/\text{Diamond}/\text{Si}$ の XRD パターン
(LiNbO_3 膜厚: 300nm, ZnO 膜厚: $2\mu\text{m}$)

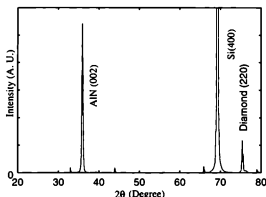


図 2.18: ダイヤモンド薄膜上に製膜した AlN 配向膜の X 線回折パターン
(AlN 膜厚: $1.8\mu\text{m}$)

厚く製膜したが LiNbO_3 製膜により剥離が見られ、付着力が悪いことが示された。この原因については以下のようなことが考えられる。

- ZnO は酸化物ということもあり馴染みがわるい。
- Pt の場合は、低温で製膜した Pt 初期層により応力が緩和し、薄くても剥離しなかった。

AlN バッファ層を用いた LiNbO_3 配向膜の製膜

Pt 、 ZnO と同様に AlN も容易に多結晶ダイヤモンド薄膜上に配向膜が得られた。図 2.18 に X 線回折パターンを示す。スパッタ条件は rf パワー 160W、基板温度 150°C 、ガス圧 2.5mTorr、ガス組成比 $\text{Ar}:\text{N}_2=50:50$ である。AlN(001) 膜の配向性はロッキングカーブ半値幅 5.6° と SiO_2 上よりは悪いが、素子応用に使えない程ではない。これについては今後の改善が待たれる。AlN(001) 配向膜が得られたので、 LiNbO_3 製膜を試みたところ、図 2.19 のように c 軸配向膜が得られたものの配向性はかなり悪かった。配向性の改善が今後の課題である。

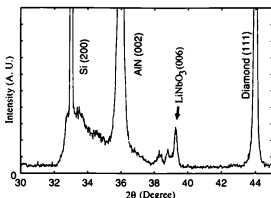


図 2.19: LiNbO₃(300nm)/AlN(1.8μm)/Diamond/Si の XRD パターン

2.5 本章の結論

素子応用に適当な各種基板上に LiNbO₃ の製膜を行い、各種基板の適用可能性を検討した。

音速が LiNbO₃ より大きく、素子の高周波化が見込める各種 α -Al₂O₃ 単結晶基板には LiNbO₃ エピタキシャル膜が得られた。 α -Al₂O₃(001) 上には広いスバクタ条件の範囲で容易に LiNbO₃(001) エピタキシャル膜が得られた。 α -Al₂O₃(012), (110) 上にもそれぞれ LiNbO₃(012), (110) エピタキシャル膜が得られたが、(001) の場合に比べて高温が必要で条件範囲も狭かった。

素子の温度係数の改善や半導体回路との一体化、素子のコストダウンが期待できる、SiO₂/Si およびガラス上には LiNbO₃(001) 単一配向膜が得られた。これら基板の表面はアモルファスであり、LiNbO₃ は自然配向が困難であるので、SiO₂ 直上には品質の良い LiNbO₃ 膜は得られなかった。そこで、Pt, ZnO, AlN のバッファ層を新規に導入した。これらバッファ層は容易に自然配向するので、ひきつづきバッファ層上に LiNbO₃ 配向膜が得られた。SiO₂ 直上への LiNbO₃ 製膜については後章のバイアススバクタによりさらに検討する。

音速が極めて大きく、格段の素子の高周波化が見込めるダイヤモンド薄膜基板上への LiNbO₃ 製膜も行った。この薄膜上への各種材料薄膜の製膜はこれまでほとんど報告がないため製膜条件と膜質について細かく検討した。しかし、使用したダイヤモンド基板が多結晶体であったため、素子に使える LiNbO₃ 配向膜は得られなかった。そこで、SiO₂ と同様にバッファ層の導入を試みた。その結果、バッファ層によってダイヤモンド上に素子に使えるような LiNbO₃c

軸配向膜が得られることがわかった。

各種基板上に素子応用が期待できる LiNbO_3 膜が得られたので、後の章では実際に得られた膜・構造の特性の評価を行う。

参 考 文 献

- 1) N. F. Foster, J. Appl. Phys., **40** (1969) 420.
- 2) A. Baudrant, H. Vial and J. Daval, Mat. Res. Bull., **10** (1975) 1373.
- 3) R. A. Betts and C. W. Pitt, Electron. Lett., **21** (1985) 960.
- 4) B. J. Curtis and H. R. Brunner, Mat. Res. Bull., **10** (1975) 515.
- 5) Y. Xu and J. D. Mackenzie, Ferroelectrics, **1** (1992) 17.
- 6) A. D Amico, G. Petrocco and A. Lucchesini, Mater. Lett., **3** (1984) 33.
- 7) T. Cholapranec, T. A. Rabson and L. Fabiny, ISAF '86. Proc. (1986) 585.
- 8) T. E. Haas, R. B. Goldner, G. Seward, K. K. Wong, G. Foley and R. Kabani, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng., **823** (1987) 81.
- 9) K. Nunomura, A. Ishitani, T. Matsubara and I. Hayashi, J. Cryst. Growth, **45** (1978) 355.
- 10) P. R. Meek and L. Holland, Vacuum, **34** (1984) 411.
- 11) S. Fukunishi, A. Kawana, N. Uchida and J. Noda, Jpn. J. Appl. Phys., **Suppl.2** (1974) 749.
- 12) Brian N. Chapman: “プラズマプロセッシングの基礎” (電気書院, 1993) 第6章.
- 13) 和佐 清孝, 早川 茂: “製膜化技術” (共立出版株式会社, 1992) 第6章.
- 14) 西原, 春名, 栖原: “光集積回路” (オーム社, 1985) 175.
- 15) 犬塚 直夫, 澤辺 厚仁: “ダイヤモンド薄膜” (産業図書, 1987) 第3章.
- 16) N. Fujimura, M. Kakinoki, M. Tsuboi and T. Ito, J. Appl. Phys., **75** (1994) 2169.
- 17) Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai, Appl. Phys. Lett., **62** (1993) 3046.
- 18) N. Fujimura and T. Ito, J. Cryst. Growth, **115** (1991) 821.
- 19) H. Nakahata, A. Hachigo, K. Higaki, S. Fujii, S. Shikata and N. Fujimori, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectrics and Frequency Control, **42** (1995) 362.

- 20) 皆方：電子情報通信学会技術報告 US73-37 (1994) 1.
- 21) I Usui, F. Tamai, Y. Towata and T. Yamada, J. Ceramic Society of Japan, **105** (1997) 97.
- 22) X. Guo, Z. Liu, S. Zhu, T. Yu, S. Xiong and W. Hu, J. Cryst. Growth, **165** (1996) 187.

第 3 章

LiNbO₃薄膜の結晶構造および電気的特性の評価

3.1 諸言

LiNbO₃は自発分極の凍結や結晶内でのイオンの移動などの興味深い特異な性質を有する。したがって、薄膜の LiNbO₃の評価も行えば、興味深い情報が得られると思われる。しかし、高品質な LiNbO₃薄膜の作製が困難であったため、これまで行われてきた研究においては LiNbO₃薄膜の作製についてだけしか言及しておらず、その評価に関する報告は少ない。

LiNbO₃薄膜で特に評価する必要がある基礎物性はその結晶成長、特にエピタキシャル成長および分極ドメインの分布状況に関する知見である。そこで、本研究では X 線による面内結晶構造観測および焦電測定等の電気的特性のこれまではほとんど報告が無かった評価を行い、薄膜の結晶性や分極ドメインについて調べた。

面内結晶構造観測にはエネルギー分散型全反射 X 線回折計 (ED-TXRD: Energy Dispersive Total reflection X-ray Diffractometer) を用いた。この手法は新規な手法であり、これまでにない特徴を有する。²⁾基板に比べて薄膜から得られる X 線回折は極めて弱いために時に正確な観測が困難であるが、この手法では薄膜基板界面で X 線を全反射することにより基板からの回折信号を弱めて薄膜からの回折を精度良く評価することが期待できる。また、X 線回折装置は単色 X 線が用いられることが多いが、白色 X 線つまりエネルギー分散を利用することにより、 $\theta-2\theta$ スキャンが不要になり測定時間の短縮化や光学系の固定が図れる。時間短縮や光学系の固定が可能であると、さらに各種製膜装置と組合せて in-situ 観測装置の実現が図れる。³⁾この手法は薄膜の評価法として優れているだけでなく、将来の発展も期待できる。LiNbO₃エピタキシャル薄膜の面内結晶配向・構造の観察は主にこれまで RHEED 観察によるエピタキシャルの確認程度であり、⁴⁾詳細な評価はなされていない。

また、LiNbO₃薄膜を電子回路素子に用いることを期待しているのであるから、応用的には特に電気的特性を評価する必要がある。具体的には、薄膜の電流-電圧 (リーク) 特性、比誘電率、強誘電特性、焦電係数を評価した。アモルファス膜⁵⁾やランダム配向の膜⁶⁾の電気的特性に関しては調べた研究はあるものの、素子応用を見込んだ配向膜に関する報告はまだほとんどない。

本章では、まず各評価法ごとに評価法の詳細について説明する。そして、それらの測定結果について述べる。さらに、その結果をふまえて、得られた LiNbO_3 薄膜が素子応用に十分な特性を有するかどうか議論する。

3.2 エネルギー分散型全反射 X 線回折計による面内配向性および面内応力の評価

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 単結晶基板および Pt 配向膜上の $\text{LiNbO}_3(001)$ 配向膜の全反射 X 線回折による解析を行った。また、応用上興味ある $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 基板上の LiNbO_3 膜については特に詳細に評価を行った。そこでこれらの結果を紹介し、考察した。

3.2.1 エネルギー分散型全反射 X 線回折計

図 3.1 に本研究で用いたエネルギー分散型全反射 X 線回折計の模式図を示す。他の X 線回折計、特に広く用いられている θ - 2θ 法に比較して本手法の特異な点は、(1) X 線を薄膜表面にほとんど平行に入射させている、(2) X 線源として白色 X 線を用いている、(3) X 線検出器においてエネルギー分析 (分光) を行っていることである。また、本研究ではそれらに加えて、薄膜表面にほぼ平行な方向に回折される X 線を検出するように X 線の受光側の光学系を配置した。これは面内観測と呼ばれる。薄膜表面に平行でない方向の回折 X 線を検出する観測も考えられ、この光学配置でも興味深い結果が期待できるが、本論では扱わなかった。上記のそれぞれの特徴と本手法のこれまでにない利点について以後に詳細に説明する。

基板に比べて薄膜の体積はごく微量であるために、一般の X 線回折法においては、薄膜からの回折 X 線は基板のそれに比べて微弱である。そのため、基板からの回折 X 線に埋もれてしまって、しばしば薄膜の回折 X 線の観測に支障をきたす。本研究の全反射 X 線回折計では、薄膜表面にほぼ平行に X 線を入射させているために、図 3.2 の様に薄膜・基板界面で X 線の全反射が起こり得る。すると、基板からの回折が軽減され、薄膜の回折 X 線を明瞭に観測することができる。つまり、本手法を用いると S/N 比の高い観測ができる。

X 線回折を記述する Bragg の式は

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{nhc}{2E \sin \theta} \quad (3.1)$$

である。ただし、 d は結晶の面間隔、 θ は回折角、 λ 、 E はそれぞれ X 線の波長とエネルギー、 h はプランク定数、 c は光速、 $n=1, 2, \dots$ である。

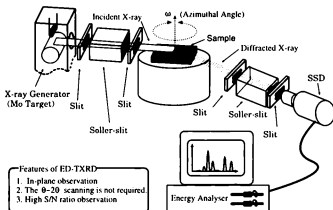


図 3.1: エネルギー分散型全反射 X 線回折計

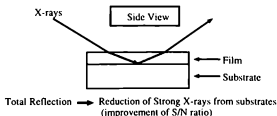


図 3.2: エネルギー分散型全反射 X 線回折計における全反射現象

この式から、様々な面間隔 d を観測するためには、回折角 θ もしくは X 線の波長 λ つまり d を変化させる必要がある。

通常の装置では Cu 等の特性 X 線を利用するために λ は一定となり、回折角 θ を変化させている。一般には X 線源の位置は固定であるから、試料を θ 、X 線検出器を 2θ 動かす $\theta-2\theta$ スキャンが必要である。

これに対して、本研究のエネルギー分散型全反射 X 線回折計では X 線源には Mo の白色 X 線を用いており、X 線検出器のエネルギー分析能と組み合わせて、X 線の波長 λ つまりエネルギー E の選択を実現している。そのため、図 3.3 の Ewald 図や模式図に示すように、面間隔は異なり、互いに平行である複数の結晶面、例えばエピタキシャル膜とその基板の結晶面が同時に、容易に観測できる。また、 $\theta-2\theta$ スキャンによる θ の機械的な掃引が不要になる。これにより (1) 測定時間の短縮が行え高速度で進行する現象の観測が可能、(2) 光学系が固定でき、製膜装置との組み合わせが容易、になる。そのため、本評価法と各種製膜装置と組合せた in-situ 観測装置の実現が期待できる。この種の in-situ 観測には RHEED 法が良く用いられているが、X 線による本手法はスパッタや CVD 製膜といった高真空を用いない製膜法にも容易に適用できる。また、面間隔の測定精度も高い。

一般の XRD での X 線と結晶格子の配置は図 3.4(a) の様であるので薄膜積層方向の結晶面を観測できる。これにより配向性の評価ができる。一方、本手法では同図 (b) のような面内観測を行った。そのため、薄膜表面に垂直な結晶面を観測でき、直接にエピタキシーの評価ができる。本手法では全反射を利用しているので、容易に面内観測が行える。そのため、表面に垂直な結晶面の面間隔、薄膜内の残留応力等の評価が精度良く行える。一般的な方法では面内観測は困難であるので、薄膜表面に垂直でない複数の結晶面の評価から薄膜表面に垂直な結晶面の面間隔を推定するといった間接的な評価を行わざるを得ない。

3.2.2 LiNbO₃/Pt(111)/SiO₂/Si の測定結果

Pt 配向膜上に作製した LiNbO₃ 配向膜では図 3.5 に示すように、LiNbO₃ 薄膜の回折は近接する Pt による強力な回折に邪魔されて、 $\theta-2\theta$ では評価がしばしば困難になる。特に下地の Pt の品質が良くなる程困難になる。

全反射 X 線回折計では 図 3.6 のように明瞭な薄膜の回折パターンが得られ、正確な評価が可能になることが示された。ただし、測定法の所で説明したように $\theta-2\theta$ スキャンに替わってエネルギー分析を行うので横軸はエネルギーである。観測した LiNbO₃ 薄膜は (001) 配向なので、本手法の面内観測では (001) に垂直な (110) 面が現れている。また、図中に見られる様に、Pt、Nb の蛍光 X 線も同時に計測できるので組成分析も同時に可能である。

また、基板を面内方向 (Azimuthal angle : ω) で回転させて観測することにより、エピ

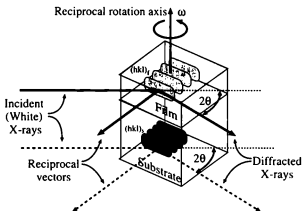
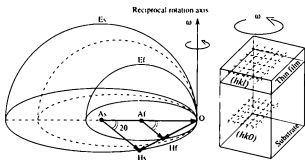
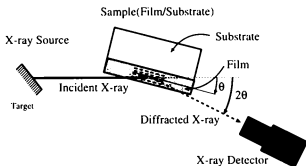
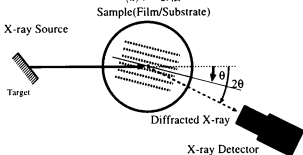


図 3.3: エネルギー分散による観測



(a) $\theta - 2\theta$ 法



(b) 本手法による面内観測

図 3.4: 面内観測

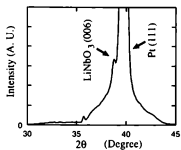


図 3.5: Pt 配向膜上の LiNbO₃膜の XRD パターン

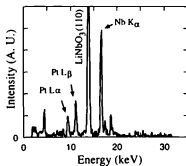


図 3.6: Pt 配向膜上の LiNbO₃膜の全反射 X 線回折パターン

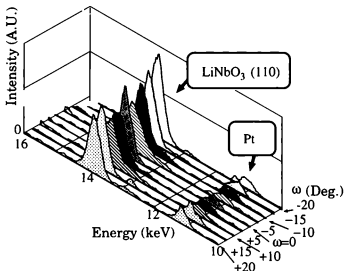


図 3.7: Pt 配向膜上の LiNbO_3 膜の全反射 X 線回折パターン 面内角度依存性

タキシャル膜などの面内配向の評価ができる。この試料では図 3.7 さらに図 3.8 の観測結果となり、面内はランダムに配向していることが分かる。これは SiO_2 がアモルファスなので、Pt、 LiNbO_3 もも基板の法線方向にしか配向しないからである。なお、試料を大幅に回転すると、X 線の照射面積が変わり、回折強度に影響があるので、図 3.8 の LiNbO_3 回折の強度は Nb の蛍光 X 線積分強度で正規化してある。

ここまでの結果は RHEED 等でも評価できる。それらでの評価に比べ、特に今回の全反射 X 線回折計を用いると、定量的な評価も精度良くできるという利点もある。面間隔は図 3.6 の回折ピークの中心位置を関数フィッティングなどで求めれば計算できる。図 3.9 は LiNbO_3 薄膜の $\text{LiNbO}_3(110)$ 面間隔の測定結果である。面内無配向なので、 ω によらず面間隔は当然一定である。誤差によるばらつきはあるが peak to peak で 0.01\AA で 3 桁の精度で求めることができた。面間隔の値は 2.583\AA でバルクの値 2.576\AA に比べ 0.28% ほど大きくなっている。この原因としては、まず、基板・薄膜結晶のミスフィットが考えられるが、測定した試料の膜厚は 300nm と大きいのでミスフィットは緩和されて観測されないと考えられる。他に、Li/Nb の組成比のずれによる格子定数の変動も考えられるが、バルクでの研究では LiNbO_3 ができる範囲では組成比により、 0.28% も格子定数は変

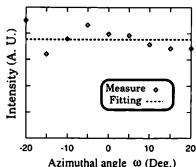


図 3.8: Pt 配向膜上 LiNbO₃膜の全反射 X 線回折ピーク強度 (LiNbO₃(110) ピークの積分強度) の面内角度依存性

わらない。また、欠陥の導入による格子間隔の拡大も考えられる。

薄膜とバルクの格子定数のずれの原因としては特に、基板、薄膜の熱膨張係数の差が考えられる。特に LiNbO₃ は係数が大きい。面内において LiNbO₃ は 15.4ppm/K、基板の Si は 3.35ppm/K である。基板はひずまないと仮定すると、製膜温度 600°C なので、 $(15.4\text{ppm} - 3.35\text{ppm}) \times (600 - 25) = 0.693\%$ となり、測定された値 0.28% と同じオーダーの薄膜の格子定数の伸びが計算された。測定値が小さいのは基板のひずみによる緩和等の他の要因によるものと考えられる。また、表面あらさ計により試料表面の形状を調べた結果を図 3.10 に示す。表面は凹面になっており、薄膜内に引っ張り応力つまり格子定数の伸びがあることが示された。

本手法は一般の XRD よりも明瞭な薄膜の回折が得られ、薄膜の結晶構造評価に最適なことが示された。また、測定精度も良いので以上のように面内の格子定数の議論も出来た。また、弾性表面波応用においては温度係数つまり熱膨張係数が問題とされる。しかし薄膜化・基板との組合せによる改善が期待されているのでこのような評価は有意義と思われる。

3.2.3 LiNbO₃(001)/ α -Al₂O₃(001) の測定結果

次に図 3.11 のような α -Al₂O₃(001) 面上の LiNbO₃(001) 配向膜の評価を試みた。

ED-TXRD による観測結果が、図 3.12 で (001) 面に垂直な面である α -Al₂O₃(110)、LiNbO₃(110) の回折が現れている。基板面内角 (ω) 依存性について調べた結果が図 3.13 である。単結晶基板である α -Al₂O₃ はもちろん、薄膜 LiNbO₃ のピークも強い ω 依存性を示しエピタキシャル成長していることは明らかである。

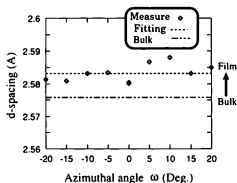


図 3.9: Pt 配向膜上 LiNbO₃膜の LiNbO₃(110) 面間隔の面内角度依存性

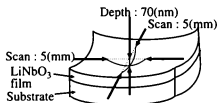


図 3.10: LiNbO₃/Pt の表面観察

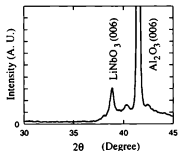


図 3.11: α -Al₂O₃(001) 面上の LiNbO₃膜 (膜厚: 300nm) の XRD パターン

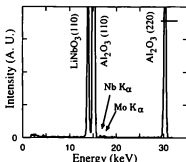


図 3.12: α - Al_2O_3 (001) 上の LiNbO_3 膜の全反射 X 線回折パターン

また、面間隔の評価を行った。(001) 面に垂直な方向の熱膨張係数は異方性がないので、Pt の場合と同様に ω 依存性は観測されなかった。測定された面間隔は平均して 2.59\AA であり、バルクに比べて約 0.54% の伸びであった。この原因も先程同様、結晶欠陥、熱膨張などが考えられる。熱膨張ならば α - Al_2O_3 は $7.1\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、製膜温度 690°C なので大体 0.56% の伸びとなり、測定結果とはほぼ一致する。 LiNbO_3 はエピタキシャル膜であり品質が良かったことや α - Al_2O_3 は硬度が極めて大きいのでひずみによる緩和があまりないこと等のためによく一致したと考えられる。

また、回折ピークの積分強度の ω 依存性も調べた。これは、面内配向のロッピングカーブに相当する。結果は図 3.14 である。

LiNbO_3 (001)/ α - Al_2O_3 (001) 構造の観測を行った。 LiNbO_3 (001)/Pt の場合と同様に精度良く薄膜の結晶面間隔が行え、薄膜の残留応力に関する知見を得た。また、エピタキシーの評価も行うこともでき、本手法により LiNbO_3 (001) 薄膜は α - Al_2O_3 (001) 基板上にエピタキシャル成長していることが明瞭に示された。

3.2.4 LiNbO_3 (110)/ α - Al_2O_3 (110) の測定結果

図 3.15 のような、 α - Al_2O_3 (110) 面上の LiNbO_3 (110) 配向薄膜の全反射 X 線回折評価を行った。後述するが、この LiNbO_3 薄膜は計算機解析で高効率な素子特性が期待されているので、解析を行った。

(110) 面に垂直な面の配置は図 3.16、図 3.17 のようになる。大きな回折強度が期待できる (012) 面を主に観測した。

観測結果は図 3.18 であり、 LiNbO_3 (012),(024) と α - Al_2O_3 (012),(024),(306) とその他蛍光線があらわれた。これは (024) 回折が X 線源の Mo の特性 X 線 (Mo $K\beta$: 19.6keV) 近

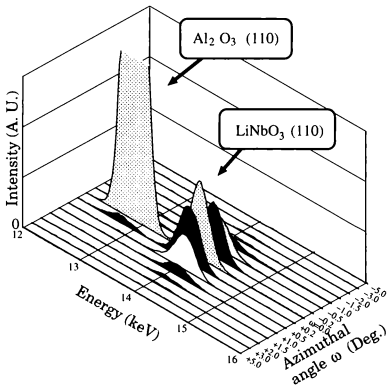


図 3.13: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 上の LiNbO_3 膜の全反射 X 線回折パターン面内角度依存性

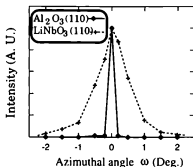


図 3.14: α - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 上 LiNbO_3 膜の全反射 X 線回折ピーク積分強度の面内角度依存性

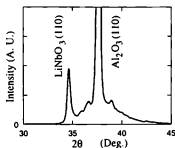


図 3.15: α - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ 面上の LiNbO_3 膜の XRD パターン

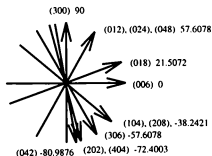


図 3.16: α - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ に垂直な各面の位置関係

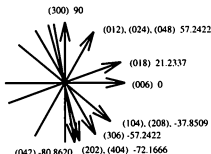


図 3.17: $\text{LiNbO}_3(110)$ に垂直な各面の位置関係

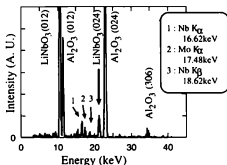


図 3.18: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 上の LiNbO_3 膜の全反射 X 線回折パターン

辺であるために $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$ より高次の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(024)$ の方が回折強度が大きくなっている。

ω 依存性は図 3.19 のようになり、エピタキシャル成長していることが示された。

また、(012) 面の回折の積分強度の ω 分布を図 3.20 に示す。これから、以下のような興味深い結果が得られた。

1. $\text{LiNbO}_3(012)$ の中心位置は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$ の位置に比べ -0.35° ずれている。

これは図 3.16, 図 3.17 の (012) 面のずれ $57.242^\circ - 57.608^\circ = -0.366^\circ$ と精度良く一致している。これから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LiNbO_3 の c 軸つまり (001) 面の方向が一致してエピタキシャル成長しているのではないかと考えられる。(001) 面で一致する理由は、(001) 面が最密充填面であるためと思われる。これを確かめるために、(001) 面の回折の積

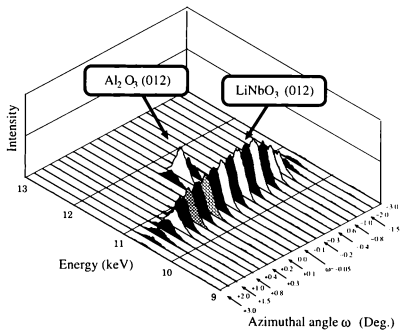


図 3.19: α - Al_2O_3 (110) 上の LiNbO_3 膜の全反射 X 線回折パターン面内角度依存性

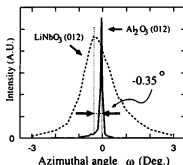


図 3.20: α - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ に垂直な α - $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ と $\text{LiNbO}_3(012)$ の全反射 X 線回折ピーク積分強度の面内角度依存性

分強度の ω 分布も評価した。結果を図 3.21 に示す。(001) 面の回折強度は弱いためデータがかなりばらついているが(001) 面は一致していることがわかる。

2. α - $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ の鋭いピークのみもとにブロードな弱い回折が見られる。

しかも、その回折の中心は α - $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ ピーク中心と $\text{LiNbO}_3(012)$ ピーク中心の間である。 α - Al_2O_3 界面の結晶が薄膜に引っ張られ・ねじれてこのような回折が出ているのではないかと考えられる。

3. $\text{LiNbO}_3(012)$ の曲線の分布は傾いた正規分布になっている。

これについては

- 成長初期では基板 α - Al_2O_3 結晶の影響でひずんで (012) 面が同方位 $\omega = 0$ に向くが、成長とともに緩和するため、その緩和の分布が正規分布に畳み込まれている。
- (001) 面方位が一致した多数のドメインにまじって、(012) 面が方位が一致した少数のドメインが存在する。

などが考えられる。

これらの結果で、特に基板・薄膜の面方位の関係は素子特性に大きく関係するので、素子応用上興味深い。

面間隔の ω 依存性は図 3.22 に示す。やはり、バルク比 0.5% ほどの伸びがある。原因に付いては先例と同様に主に薄膜・基板間の熱膨張係数の差が考えられる。

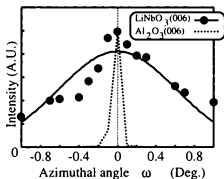


図 3.21: α - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ に垂直な α - Al_2O_3 と LiNbO_3 膜の (006) 回折ピークの積分強度の面内角度依存性

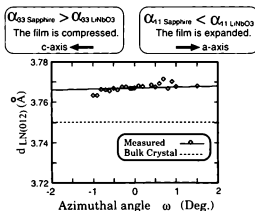


図 3.22: α - $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ 上 LiNbO_3 膜の $\text{LiNbO}_3(012)$ 面間隔の面内角度依存性

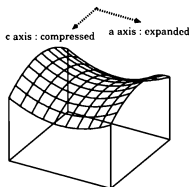


図 3.23: $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ の表面観察



図 3.24: 干渉縞による $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ の表面形状観察 (7.5mm×5mm)

特に興味深いのは、面間隔が ω 依存性があるつまり、面内異方性があるということである。これは熱膨張係数の異方性に由来していると思われる。図 3.16 から分かるように (012) 面に対して $+\omega$ 方向には (300) 面があり、図 3.22 の右方向には a 軸がある。a 軸においては LiNbO_3 よりも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の膨張係数が大きいために伸びとなる。一方図の左方向には c 軸があり、c 軸においては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも LiNbO_3 の膨張係数が大きいために圧縮となる。そのために、図 3.22 の様に右上がりの曲線になるものと考えられる。

また、表面荒さ計による観測から表面の形状は図 3.23 の様に鞍型になっていることが確認された。a 軸方向の形状は 5mm スキャンで 150nm へこんで凹状になっており、c 軸方向の形状は 1.5mm スキャンで 100nm 出っっぱって凸状になっていた。試料表面にオプティカルフラットを置いて干渉縞を観測したところ図 3.24 の様になり、これからも鞍型になっていることがわかる。

面内の異方性が著しいことから $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 試料の観測においては、結

品成長の上で多くの興味深い結果が得られた。 $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ においては面内配向にわずかなずれがあり、それから $\text{LiNbO}_3[001]//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[001]$ となるように LiNbO_3 はエピタキシャル成長することや、面間隔の測定から、残留応力に面内角度異方性があることを見出した。これらの評価は他の評価法では困難であり、エピタキシーの評価法として当手法は優れた特性を有することが示されたと思う。製膜装置との組合せによる in-situ 観測等への展開が待たれる。

3.3 電気的特性の評価

前章までに各種基板上に品質良く LiNbO_3 薄膜が作製できて電子素子への応用が期待できることを示した。また特に、下部電極として利用できる $\text{Pt}(111)$ 配向膜上に LiNbO_3 c 軸配向膜つまり自発分極軸が膜面の法線方向に揃った電子物性・応用の上で興味ある膜が得られることも明らかにした。そこで、本節ではこの Pt 上の LiNbO_3 配向膜の電気的特性を調べ、薄膜の素子応用の可能性を探った。

まず薄膜の電気的特性を考える上で、基本的な物性定数である薄膜の抵抗率・比誘電率・誘電損失について調べた。次に薄膜の強誘電性を調べるために D-E ヒステリシスループの測定を行った。 LiNbO_3 は抗電界が非常に大きく、室温では分極反転させることが困難な(強誘電的にハードな)材料であるが、薄膜では分極反転ヒステリシスループが見られる場合があることが報告されている^{1,7)}。そのため LiNbO_3 薄膜のメモリ素子への応用も期待されている。また、室温で分極反転するなら、バルクでは困難である作製後の分極処理が薄膜では容易に行える期待がある。

先に分極軸が揃っていると述べたが、その極性まで揃わないと薄膜で圧電性や電気光学効果が利用できない。これは素子応用上重要であるので、薄膜の圧電性を調べることにより分極方向と分極の揃っている割合を評価した。

用いた試料は $\text{LiNbO}_3(001)/\text{Pt}(111)/\text{SiO}_2/\text{Si}$ で LiNbO_3 、 Pt の膜厚がそれぞれ 300、100nm。また、 Pt 、 LiNbO_3 の XRD ロッキングカーブの半値全幅は 1.6° と弾性表面波素子に使用するには十分な配向性である。作製した LiNbO_3 c 軸配向膜上に図 3.25 のような円形の高電極を約 150nm 厚、真空蒸着してこれを上部電極、下地の Pt 配向膜を下部電極として、評価を行った。高電極の直径は測定によって異なる。

3.3.1 電流-電圧特性の測定

LiNbO_3 薄膜の絶縁性および耐電圧を評価するために、直径 0.4mm の電極、十数サンプルの電流-電圧特性を測定した。微小電流計(横河ヒューレットパッカード(YHP)社製: 4140B)を用い、 $\text{Pt}(111)$ 配向膜を負電極、上部高電極を正電極として、膜に直流電圧を加えたままで 10 秒放置した後の電流を測定した。

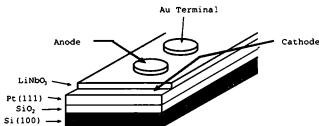


図 3.25: 電極の構造

測定結果の一つを図 3.26 に示す。直流抵抗率は 10 kV/cm で $1.7 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ であり、得られた LiNbO_3 薄膜は弾性表面波素子等の素子応用上には問題が無い程度の絶縁性を有することが明らかになった。

また、曲線の変曲点から LiNbO_3 薄膜の絶縁破壊電圧は 90 kV/cm 程度であることがわかった。前述したように LiNbO_3 (バルク) の抗電界は大きくて 300 kV/cm であり、測定された絶縁破壊電圧 90 kV/cm はこれより小さいので、 LiNbO_3 薄膜においても分極反転、さらに分極処理は難しいことが示された。

3.3.2 比誘電率および誘電損失の測定

次に LiNbO_3 c 軸配向薄膜の誘電率を評価し、バルク同様の値を有するか調べ、またその周波数分散から存在する誘電分極について論じた。上部電極には直径 0.6 mm の円形金電極を用い、LF インピーダンスアナライザ (YHP 社製: 4192A) により LiNbO_3 膜の比誘電率および静電正接つまり誘電損の周波数特性を測定した。

測定結果を図 3.27 に示す。 LiNbO_3 は異方性があり、バルク LiNbO_3 の c 軸, a 方向の比誘電率はそれぞれ 29, 44 であるので、 LiNbO_3 薄膜は配向によって誘電率が大きく異なるはずである。図から薄膜の比誘電率は約 29.5 であり、バルク LiNbO_3 の c 軸方向の比誘電率とほぼ一致した。

次に、周波数依存性であるが、周波数が低くなると比誘電率は若干、誘電正接 (誘電損) はかなり大きくなった。数十 kHz のかなり低い周波数であることを考えると、低周波にしか追従できないイオン電荷や界面分極等が原因と考えられる。動くイオンとしてはイオン半径の小さな Li の可能性が高い。前節で述べたように膜の絶縁性は良好なことから、 Li イオンは結晶粒界で局所的に動いているものと考えられる。粒界部における微小領域の電流-電圧特性、誘電率測定、組成の評価等から議論できると考えられ、興味深い在今后

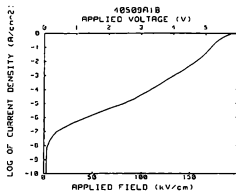
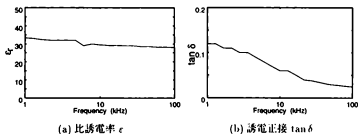


図 3.26: LiNbO_3c 軸配向膜の電流-電圧特性



(a) 比誘電率 ϵ_r

(b) 誘電正接 $\tan \delta$

図 3.27: LiNbO_3c 軸配向膜の誘電率、誘電損失

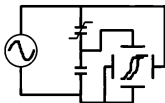


図 3.28: D-E ヒステリシス測定回路 (Sawyer-Tower 回路)

の課題としたい。本研究においては薄膜の弾性表面波素子応用を目指しており使用周波数帯域が高いので、この低周波における分散、損失は応用上特に問題にはならないと思われる。

3.3.3 強誘電性の評価

前述したようにバルクでは見られない強誘電性 D-E ヒステリシスカーブつまり分極反転が薄膜では見られたという報告があった。それならば、薄膜においては分極処理ができるかもしれない。序論で述べたようなマルチドメインの解消に有用である。そこで、得られた薄膜の強誘電性を評価した。

強誘電性つまり D-E ヒステリシスカーブの測定には、図 3.28 に示すような、Sawyer-Tower 回路が最も良く用いられる。本研究でも当回路によって作製した LiNbO_3 薄膜の D-E ヒステリシスカーブの測定を行った。上部円形電極の直径には 0.6mm のものを用いた。

測定結果を図 3.29 に示す。分極反転による電流に加えて、イオン電流などのリーク電流成分が重畳して楕円に近い曲線になっているが、わずかに菱形になっており、D-E ヒステリシスカーブが見られる。

カーブは横軸方向にシフトしている。このシフトは薄膜内部の電界や電荷等の薄膜の分極物性に関連していると思われ、特に強誘電メモリ応用の関連で興味深い。後述するように得られた LiNbO_3 膜のメモリ応用は難しいと考えられたこともあり、本論ではこれ以上は取り扱わなかった。

バルク LiNbO_3 の自発分極は $71\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は $300\text{kV}/\text{cm}$ と報告されている⁶⁾。これに比べるとリーク電流のために分かりづらいが薄膜の残留分極 P_r はおよそ $0.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下、抗電界は $150\text{kV}/\text{cm}$ 以下とバルクの値に比べて小さい。特に残留分極は小さい値である。これと似た報告例はあり、MOCVD 法で $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 上に作製した LiNbO_3 薄膜での測定で残留分極が $0.17\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界が $30\text{kV}/\text{cm}$ と小さな値が、⁷⁾ また、スパッタにより $\text{Si}(111)$ 上に作製した LiNbO_3 薄膜で、自発分極 $5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の値が得られている。¹⁾

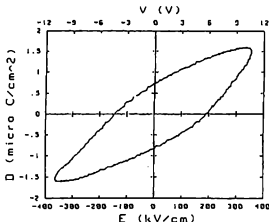


図 3.29: LiNbO_3 c 軸配向膜の D-E ヒステリシスカーブ

このように、薄膜においてはバルクに比べて P_r , E_c とも小さくなることが示された。

これら LiNbO_3 薄膜の強誘電特性においては残留分極値がかなり小さいことから、 LiNbO_3 薄膜においては分極反転は薄膜の一部でしか起こっていないと考えられる。

また、抗電界も小さい。序章で LiNbO_3 バルク単結晶が室温においてきわめて分極反転しにくいのは電界による Li イオン (誘電分極) の変位が結晶構造上酸素により阻止されるためと説明したが、薄膜で D-E ヒステリシスループが見られるのは薄膜では構造に不完全な部分があり比較的容易に Li のイオンの変位が起こりうるためと考えられる。

それなら、結晶性の悪い薄膜では抗電界が小さくなり、低い電界で分極反転と思われる。そこで、 $\text{LiNbO}_3(006)$ 配向の XRD 回折のロッキングカーブ半値幅が 7.2° 度と配向性の悪い LiNbO_3 膜において同様な測定を行ったところ、図 3.30 のように、確かに低電界で一般の強誘電体に見られるようなきれいなヒステリシスカーブが観測された。これから、 LiNbO_3 薄膜における D-E ヒステリシスカーブが結晶構造の欠陥に由来するものであることが示された。

LiNbO_3 薄膜の強誘電性の測定で、D-E ヒステリシスカーブが観測された。しかし、抗電界は小さく残留分極値もかなり小さな値であった。これから、分極の反転は結晶の欠陥などの薄膜のごく一部で起こっているものと考えられた。そのため、メモリ応用は難しいことはもとより、室温での LiNbO_3 薄膜の分極処理はバルク単結晶の場合と同様に困難であることが示された。

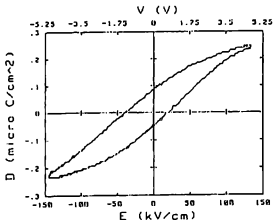


図 3.30: 配向性の悪い LiNbO_3 配向膜における D-E ヒステリシスカープ

3.3.4 焦電性の評価

強誘電性の評価から LiNbO_3 は薄膜においても分極処理が難しいことが示されたので、薄膜はマルチドメインになっていると素子応用がかなり難しくなり、as-grown で自発分極の極性が揃っているのが望ましい。自発分極の評価には、焦電効果や圧電効果の測定などの方法があるが、本研究では容易かつ感度の良い評価ができる焦電性の測定により評価を行った。

焦電効果の測定は、測定試料の温度を変化させたときに発生する試料表面の電荷を測定することにより行った。表面電荷の変化の測定は試料に微小電流計 (米国 KEITHLEY 社製: Model 617) を接続し、発生する電流 (焦電電流) を測定することによって行った。負極は下地の Pt 配向膜に正極は上部電極として、微小電流を測定するために接続にはローノイズ 3 重同軸ケーブルを使用、装置はシールドを施す等の工夫を行った。

試料表面の薄膜の温度を精度良く測定するため、温度の測定には、直径 0.08mm の極細アルメル・クロメル熱電対を用いた。温度測定はデジタル温度計 (アドバンテスト社製: R6451) で行った。試料を取り付けたブローバーは金属で覆って熱的にシールドした。

電極面積 S 、焦電係数 p 、温度 T 、時間 t と焦電電流 i_p との関係は

$$i_p = pS \frac{dT}{dt} \quad (3.2)$$

であるので、電極面積 S 、温度変化 dT/dt が大きいほど、焦電電流が大きくなり、精度の

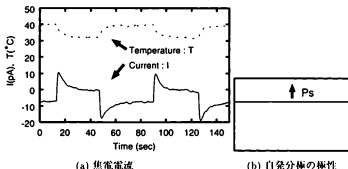


図 3.31: LiNbO₃C 軸配向膜の焦電性と自発分極

良い測定が期待できる。上部電極には前節より大きめの直径1.2mmの円形金電極を用いて測定を行った。

試料の温度は赤外線ランプ、ヒーター等を使って変化させた。赤外線ランプではステップ状の大きな温度変化を与えることができ、感度良く測定できるが温度測定の誤差が大きく、主に自発分極の有無や極性などの定性的な評価に用いた。一方、焦電係数の評価にはヒータを用いた。

まず、赤外線ランプ加熱による焦電測定を行った。図 3.31 がその観測結果である。図 (a) から LiNbO₃膜は as-grown で焦電性を有することが示され、Pt 配向膜上の LiNbO₃配向膜は as-grown で自発分極極性が揃っていることが明らかになった。

また、同図 (a) の温度変化と流れる焦電電流の極性から LiNbO₃配向膜の自発分極の極性は同図 (b) のように上向きである。as-grown で自発分極を有し、上向きになる機構については詳細は第 4 章で検討したが、主にスパッタ製膜中に膜に加わる電界による効果と考えられる。

次にヒーター加熱の図 3.32 のような小型恒温槽を用いて LiNbO₃配向膜の焦電係数の測定を行った。恒温槽内に試料を入れて焦電係数の測定を行った結果が図 3.33 である。薄膜の焦電係数は 40°C で $p = 71 \times 10^{-6} \text{C/m}^2\text{K}$ でバルクでの値 $p_0 = 83 \times 10^{-6} \text{C/m}^2\text{K}$ の 86%程度の値であった。

マルチドメインによる薄膜全体での自発分極の減少について議論するために、分極が図 3.31(b) の上方向に揃っている割合を分極率 α と定義する。 α は薄膜の分極の大きさがバルクと同じ値であると仮定すると

$$\alpha = \frac{1 + p/p_0}{2} \quad (3.3)$$

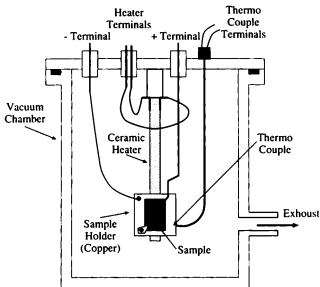


図 3.32: 焦電測定用の恒温槽

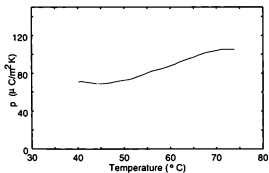


図 3.33: LiNbO_3 c 軸配向膜の焦電係数

で求める事ができる。つまり、例えば、焦電係数 p が 0 の場合は薄膜の分極が半分ずつ上下に向いており ($\alpha = 0.5$)、 p がバルク (p_0) と同じ値の場合は薄膜の分極はすべて上に向いている ($\alpha = 1$) と考えるものとした。焦電係数 $p = 71 \times 10^{-6} \text{C/m}^2\text{K}$ の測定結果から薄膜では分極率 α は 93 % となった。分極率の低下が弾性表面波素子特性に及ぼす影響は第 5 章で詳細に論じたが、若干の表面波速度つまり動作周波数の減少と電気機械結合係数の低下につながる。

焦電性の測定から薄膜は as-grown で自発分極を有しており、93% は上の方向に揃っていることを見出した。これから本研究で得られた LiNbO_3 薄膜は困難な分極処理が必要とはされず、as-grown でバルクと同様な優れた電気光学効果や圧電効果等の発現が見込まれ、薄膜の素子応用が期待される。

3.4 本章の結論

高 S/N 比での観測が可能で面内観測によりエピタキシーの評価や直接的に表面に垂直な結晶面の面間隔の測定もできる特徴を有するエネルギー分散型全反射 X 線回折計により、新規に LiNbO_3 薄膜の評価を行った。

その結果 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に LiNbO_3 がエピタキシャル成長していることはもちろん、さらに、面内配向の配向性の高精度な評価ができた。そのため、 LiNbO_3 (110)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) においては、 $\text{LiNbO}_3[001] // \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[001]$ となるようにエピタキシャル成長すること等の知見が得られた。

また、表面に垂直な結晶面の面間隔から LiNbO_3 薄膜内の残留応力の観測も可能であった。薄膜と基板との熱膨張係数の差による面間隔の変化の計算値は測定結果とほぼ一致し、さらに、試料にたわみが観測されたことから、残留応力は熱膨張係数の差によるものと考えられる。また、結晶の異方性が引き起こした面間隔の面内角度依存、応力の異方性も見出した。

これらの観測は高感度に行うことができた。今後の展開としては、エネルギー分散型全反射 X 線回折計とスパッタ製膜とを組み合わせた膜成長の in-situ 観測などが期待できる。

$\text{Pt/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 上の LiNbO_3 薄膜の電気的特性について調べた。この薄膜がバルク単結晶とほぼ同じ誘電率と素子に用いるには十分大きな抵抗率を持ち、さらに、焦電効果の測定から、 LiNbO_3 の製膜においては、as-grown で誘電分極の方向が揃う自然分極が起こることが分かった。また、弾性表面波特性の評価を行い、薄膜に圧電性が見込まれることがわかった。これらのことから、 $\text{Pt/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 上の LiNbO_3 薄膜に関して as-grown で焦電性、圧電性などの機能を有し、素子応用に適当であることが明らかになった。

参考文献

- 1) T. A. Rost, H. Lin and T. A. Rabson, ISIF-91 (1991) 644.
- 2) T. Horiuchi, K. Fukao and K. Matsushige, Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L1839.
- 3) K. Hayashi, K. Ishida, T. Horiuchi and K. Matsushige, Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) 4081.
- 4) T. Nozawa, Electron. Lett., **23** (1987) 1321.
- 5) T. Mitsuyu and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) L48.
- 6) T. Cholarance, T. A. Rabson and L. Fabiny, ISAF '86. Proc. (1986) 585.
- 7) 高木、坂 F、瀬川、岡田. 平成 4 年秋季第 53 回 応用物理学会学術講演会予稿集, 16p-ZV-18.
- 8) I. Camlibel, J. Appl. Phys., **40** (1969) 1690.

第 4 章

LiNbO₃製膜時における外部電界印加による膜質改善

4.1 諸言

良質な LiNbO₃薄膜を得るのは難しいとされている。特に自発分極や配向性の良いものを得るのは困難である。そこで、特に製膜法工夫してそれらを改善することが考えられる。

前章までに述べてきたように LiNbO₃は大きな自発分極を有している。したがって、外部から電界を加えることにより、この自発分極との相互作用が起こることが期待できる。本研究はここに着目して、製膜中の電界印加による膜質の改善、いわゆるバイアススパッタを試みた。LiNbO₃製膜においてはこのような積極的な膜質改善の試みは本研究が初めてである。

バイアススパッタは 60 年代後半から試みられている。基本的には通常のスパッタ装置の基板部にバイアス電圧を印加するだけであるので、実験が容易に行えるという利点がある。そして、ほかの手法では達成できないような膜質の特性改善も期待できることが知られている。¹⁾

具体的な例としては、バイアススパッタによる Ta 薄膜²⁾ や金薄膜³⁾ の導電率の改善が良く知られている。一般に導電体薄膜は結晶構造の欠陥などのためにバルクよりも大きな抵抗率を有する。適当なバイアス電圧印加により薄膜の抵抗率をバルクの値にまで下げることができる。他に、SiO₂スパッタ薄膜の絶縁性の向上^{4,5)} や Cr スパッタ薄膜の硬度の改善⁶⁾ 等の特性改善が知られている。

バイアススパッタにより段差被覆性を向上させうる研究もなされている。^{7,8)} バイアス電界により薄膜に入射するイオンのエネルギーを増大させることができるので、基板に付着した薄膜を再度スパッタ蒸発させる再スパッタを電界により促進できる。この再スパッタされた粒子が基板表面の他の部分に堆積することにより入り組んだ形状をもつ基板表面を一樣な膜厚の薄膜で覆うことができる。

再スパッタにより表面に吸着しているガスなどの不純物も取り除けるので、高純度化や表面の洗浄効果も期待できる。⁹⁾ さらに、薄膜と基板との付着力の改善もできる。¹⁰⁾

少し変わったところでは、バイアススパッタによるバターンニングもある。¹¹⁾ これは、あらかじめ基板表面に他の物質を形成しておいたうえで、バイアス電界を大きくして再スパッタの速度を膜の成長速度に近づけて、基板表面物質による再スパッタ速度の違いを利用することにより行っている。

さらに、プラズマプロセスの基礎研究の観点から、スパッタリング現象におけるバイアス電界の影響に関する研究も多数なされている。^{12, 13)} バイアススパッタにより、膜の組成^{15, 16)} や混入ガス^{17, 18)} 等の製膜条件のより精密な制御ができることが期待されている。

さて、上記したようなこれまでのバイアススパッタ法は電界をプラズマ中や膜に飛来するイオンに対して影響させて膜質の改善をはかる手法、したがって電界は主に製膜条件を変化させるだけで、成長中の膜と電界との効果を期待しているわけではなかった。ところが、本研究におけるバイアススパッタは自発分極との相互作用つまり成長する薄膜への外部電界の直接の影響を期待している点でも新規性がある。

本章ではまず、用いたバイアススパッタ装置について詳細に説明した。特に外部電界の印加手法を検討し、2種類の方法を提案した。印加手法により考えられる製膜機構も得られた結果も大きく異なったので、2種の印加手法ごとに分けて順に説明した。そして、それぞれの手法ごとに得られた膜の配向性や分極について評価し、バイアススパッタの有効性について説明する。また、それらの評価に加えて膜の組成、表面モフォロジー等の評価から、バイアス電界が製膜機構に及ぼす影響について議論する。

4.2 バイアススパッタリング装置

バイアススパッタリング装置は第2章で述べたギマガネトロンスパッタリング装置 (ANELVA SPF-210H) の基板ホルダーにバイアス電圧を加えることができるように改造したものを用了。一般にバイアススパッタのバイアス電圧には、直流電圧を加える場合と交流電圧を加える場合の2種類ある。交流電圧の場合は振幅に加えて位相も制御でき、制御手段が増える利点がある。しかし、現象が複雑となるのに加え、位相の制御も必要になるので装置も複雑になる。前節で説明したように本研究における LiNbO_3 におけるバイアススパッタは新規な研究であり、初期的な要素も多いので本研究では直流バイアス電圧を採用した。

バイアススパッタ装置のバイアス電圧には、40V まで出力できる直流定電圧源 (メトロニクス社製: Model 541C) および 120V まで出力できる直流定電圧源 (高砂製作所製: TP0120-06) によってバイアス電圧を加えた。バイアス電圧は正確に測定・設定する必要があるため、低域通過フィルタを通して高周波を除去して測定した。さらに電流を流して製膜系に影響を与えることのないように電圧測定には高入力抵抗のデジタル電圧計 (ア

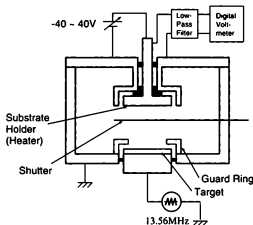


図 4.1: バイアスバックリング装置のチャンバー付近の構成と回路接続

ドバンテスト社製: R6452A) を用いた。以上のバイアスバックリング装置チャンバーの電気的な接続の概観を図 4.1 に示す。

本章においては、これ以後、バイアス電圧とは接地されたつまり 0V 電位であるチャンバーに対する基板ホルダーの電位をいうものとする。図 4.1 で定電圧電源を取り去ると前章までで説明したバイアス電界を加えない製膜と同様になるがこの状態を無バイアス、また、定電圧電源の出力電圧をショートつまり 0V にすると基板ホルダーの電位がチャンバと同じグラウンド電位になるがこの状態を 0V バイアスと、いうものとする。

また、バイアススパッタにおける結晶成長機構を議論するには電圧よりもむしろ膜近傍の電界の議論が重要になると考えられる。図 4.1 の装置では基板直下にはプラズマが存在するので、バイアス電圧による電界に加えてプラズマによる電界も膜近傍に加わるのでバイアス電圧から電界を求めるのは難しい。そこで、図 4.2 の模式図のように基板の前面に金属の網状電極 (グリッド) を配し、プラズマによる電界を極力除去した装置構成でも製膜を試みた。

これらの装置構成を区別するために以後、グリッドなしの場合を基板への電圧直接印加、グリッド付きの場合をグリッド電極を用いた電界印加と呼ぶことにする。これらの装置構成の違いはグリッドの有る無しだけであるが、製膜機構も得られる結果も大きく異なると考えられる。グリッドの無い場合は通常のスパッタ製膜機構に加えてバイアス電圧がプラズマに複雑な影響を及ぼすと考えられる。グリッドが有る場合はグリッドに妨げら

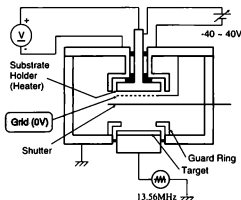


図 4.2: グリッド付きバイアススパッタ装置の概略図

表 4.1: スパッタ条件

ガス圧	10mTorr	ガス組成	Ar:O ₂ =50:50
rf 電力	100W	ターゲット・基板間距離	40mm
基板温度	600°C	ターゲット・Li/Nb 比	1.1

れて通常のスパッタに見られるようなプラズマが薄膜に影響を及ぼすことがなくなり、バイアス電圧は主に膜に影響を及ぼすのみである。このように、グリッドの有る無しだけで膜の成長機構が大きく異なると考えられるので、本研究では基板への電圧直接印加によるバイアススパッタとグリッド電極を用いた電界印加によるバイアススパッタを独立させて別々に議論することにした。

4.3 基板への電圧直接印加によるバイアススパッタ製膜

スパッタ条件は表4.1に示す。さらにバイアス電圧を直流バイアスとして-40V から +40V の範囲で変えて製膜を行った。

基板としては、基板表面が導電体で基板ホルダーから電荷が供給され得る Pt/SiO₂/Si(100)を用いた。この基板では下地の Pt が下部電極として利用できるため、焦電効果の測定による分極の評価をした。また、表面が絶縁物である α -Al₂O₃(001) 面、応用上興味ある特性

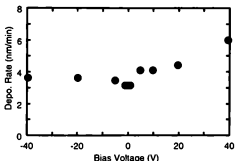


図 4.3: 成長速度のバイアス電圧依存性 (Pt/SiO₂/Si(100) 基板)

が期待できる SiO₂/Si, ダイヤモンド薄膜基板も用いた。

作製した膜の成長速度や結晶性を評価し、バイアス電圧との関連を議論した。特に本研究の一番の狙いである外部からの印加電圧と膜の分極との相互作用について調べるために、焦電特性から得られた膜の分極の評価を行った。

4.3.1 堆積速度のバイアス電圧依存性

表面荒さ(段差)計を用いてバイアススパッタで作製した各薄膜試料の膜厚を測定し、成長速度のバイアス電圧依存性を調べた。

Pt/SiO₂/Si(100) 基板上的 LiNbO₃薄膜

成長速度のバイアス電圧依存性は図 4.3 のようになった。図からバイアス印加により速度が増加し、0V 付近で速度が一番小さいことがわかる。一般に、成長速度の遅い製膜条件で製膜した LiNbO₃薄膜ほど結晶性が良くなるといわれている。バイアス電圧以外のスパッタ条件は最適条件近辺に設定したので、0V 付近は最適条件なのでもともと成長速度が遅く、逆にバイアス印加により条件がずれて速度が大きくなってしまったものと考えられる。

しかし、大きな電圧を加えた場合には速度はあまり増加しなくなり、飽和傾向が見られる。電圧のほとんどはプラズマに加わって吸収されてしまうために、大きな電圧を加えても膜近辺にはある程度以上の電界はかからなくなり、飽和するものと思われる。

また、成長速度は負バイアス電圧より正バイアスを加えた場合に顕著に増加した。基板ホルダー直下にはプラズマがあり、アルゴンイオンや酸素イオン等のプラズマからの正イ

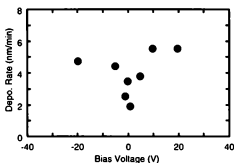


図 4.4: 成長速度のバイアス電圧依存性 (α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ 面基板)

オンが基板に入射している。ここで、基板に正にバイアス電圧を加えられると、基板に入射する正イオンのエネルギーが減衰して再蒸発が減るので、膜厚が増えたと考えられる。

α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ 面基板上的 LiNbO_3 薄膜

$\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板とは違い α - Al_2O_3 は絶縁物なので、基板表面へのチャージアップにより印加電界が打ち消される可能性がある。そこで、 α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ 面基板上に作製した薄膜についても膜厚を測定して、成長速度を計算した。結果を図 4.4 に示す。

バイアス電圧が 0V 付近では成長速度が低下する、大きな電圧を加えた時の成長速度は飽和傾向を示す、負電圧より正電圧の場合の方が速度は大きいと、絶縁物の α - Al_2O_3 でも $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板の場合とまったく同様な結果が得られた。これから、 α - Al_2O_3 表面のチャージアップはないものと考えられる。 α - Al_2O_3 表面にはプラズマから多くの電子や正イオンが入射するため、基板ホルダーに置かれた α - Al_2O_3 基板の表面のチャージアップしてもそれによる電界によって蓄積した電荷は中和されてしまいチャージアップは起こらないものと考えられる。

4.3.2 配向性および組成のバイアス電圧依存性

バイアスを変化させて $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 、 α - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 面、 SiO_2/Si およびダイヤモンド薄膜基板上に作製した LiNbO_3 薄膜の結晶構造や配向性及びおおまかな組成を X 線回折法により評価した。具体的には LiNbO_3 が c 軸配向している場合は回折パターンに $2\theta = 38.9^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) の $\text{LiNbO}_3(006)$ のピークがあらわれる。 LiNbO_3 薄膜の製膜では膜に含まれる Li 、 Nb の割合が化学量論比 1:1 からずれやすく、 $\text{LiNb}_3\text{O}_8(602)$ 、 $\text{Li}_3\text{NbO}_4(222)$ が

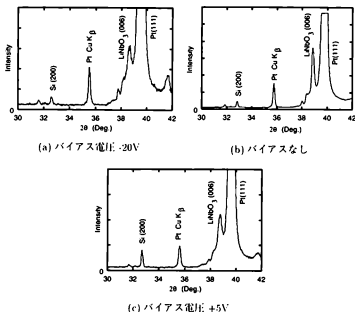


図 4.5: バイアス印加時の X 線回折パターン

配向しやすい。その場合には回折パターンにはそれぞれ、 $2\theta = 38.1^\circ, 37.0^\circ$ の位置にピークがあらわれるので、X 線回折法から組成ずれの評価を行うこともできる。

Pt/SiO₂/Si(100) 基板上の LiNbO₃ 薄膜

Pt/SiO₂/Si(100) 上に LiNbO₃ *c* 軸配向膜が得られることを前章までで述べた。図 4.5 に示すように本電界印加製膜においてもバイアス電圧によらず *c* 軸配向膜が得られた。また、LiNbO₃O₈ や Li₃NbO₄ のピークも現われず、組成の大きな変化も見られなかった。これからも、この手法では薄膜の結晶性を制御するのは難しいと思えた。

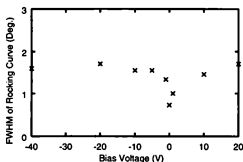


図 4.6: LiNbO₃配向膜のロックンクカーブ半値幅のバイアス電圧依存性 (α -Al₂O₃/C 面基板)

α -Al₂O₃基板上的 LiNbO₃薄膜

X線回折パターンを測定し評価したところ、 α -Al₂O₃基板でも電圧によらず LiNbO₃ *c* 軸配向膜が得られることがわかった。そこで回折パターンの LiNbO₃(006) ピークのロックンクカーブの半値幅を調べた。結果を図 4.6 にまとめた。これから、電圧印加を印加すると配向性が急速に悪化すること、正電圧より負電圧の方が悪化すること、さらに電圧を加えても悪化せず飽和していることが分かった。それぞれについて以下に考察した。

バイアス電圧により配向性が悪くなるのは電圧が結晶成長に影響を与え、製膜条件が最適条件からずれてしまうためである。このため、バイアス電圧の影響を補正する分他のスパッタ条件を変更する必要があることが明らかになった。

また、正バイアスを加えた場合より負を加えた場合には配向性が悪くなった。これは、負電圧を加えると基板に飛来する正イオンのエネルギーが増大するためにプラズマダメージが増加して正に比べて負の電圧を加えた場合の方が配向性が悪くなったためと考えられる。

電圧をある程度以上加えても *c* 軸配向膜が得られ、なおかつ配向性が悪化しないのは、加えた電圧の多くはプラズマに加わるためと考えられる。このことから、この電界印加手法により薄膜の結晶性が大きく変化させる、さらに制御するのは難しいと思える。

この配向性のバイアス電圧依存性は成長速度の依存性とよく似た結果である。さらに、同様の製膜機構で説明でき、成長速度の依存性のところで行った製膜機構の考察を支持する結果が得られた。

また、組成のバイアス電圧依存性についても考察する。回折パターンには LiNb₃O₈(602),

Li_3NbO_4 (222) のピークはあらわれなかった。これから、バイアス電圧による Li/Nb 比への影響は比較的小さいことが示された。

SiO_2/Si およびダイヤモンド薄膜基板上の LiNbO_3 薄膜

バイアス電界による配向性の制御を目論んでバイアス電圧を様々に変えて製膜を試みたが、残念なことに SiO_2/Si およびダイヤモンド薄膜基板直上にはバイアス無しの場合と同様に全く配向膜が得られなかった。また、バイアス電圧による付着力の向上が期待されたが、ダイヤモンド薄膜上の LiNbO_3 膜はやはり剥がれてしまい、この場合はあまり付着力は向上しないことがわかった。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や Pt の所でも述べたが、加えたバイアス電圧のほとんどがプラズマに加わって、吸収されてしまうことなどの理由で結晶性にドラスチックな変化はなかったものと考えられる。そのため、残念ながら当方法により電界によって配向を大幅に制御するのは難しいと考えられる。

4.3.3 基板ホルダー電位の時間変化の観察

成長する LiNbO_3 薄膜の分極は特に薄膜表面近傍の電界に影響すると思われる。バイアス電圧は基板-チャンバ間に加えているが、製膜中は基板表面直上にプラズマがあるので表面の電界は基板-プラズマ間の電位分布、電位差により決まる。そこで、このプラズマの電位に関する知見を得るために、基板ホルダーを電気的に開放し製膜中の基板ホルダーの電位 V_B の測定を行った。基板ホルダーは電気的にはチャンバーに対して数 MΩ 以上の抵抗で絶縁されている。また、基板ホルダーの電位はチャンバー内の状況を反映していると考えられるので、スパッタリング中の電位の時間変化をはかることによりチャンバー内の変化についても知見を得ることができる。

測定は図 4.7 のような測定系を用いて行い、図 4.8 のような結果が得られた。これから、プレスパッタリング中は負に帯電するが、製膜中は正に 2-3V ほど帯電することがわかる。

プラズマでは電子の移動度が正イオンの移動度より大きいのでプラズマの容器であるチャンバーに対してプラズマの空間電位は正電位となる。図の電気的に絶縁されている電極(基板ホルダー)を今接地したとするとプラズマの正の空間電位により正イオンが流れ込むが、絶縁されている場合はイオンを押しとどめて電流が流れないので電極は接地電位に対して正に帯電しているはずである。これにより、図 4.8 のように、製膜中は正に帯電する。一方、プレスパッタリング中はシャッターによりプラズマが遮られるので、まわりこんで入射するのは移動度の大きな電子がほとんどなので負に帯電するものと思われる。

また、図 4.8 では時間とともに電位が変化している。これは数分以上の時定数をもって

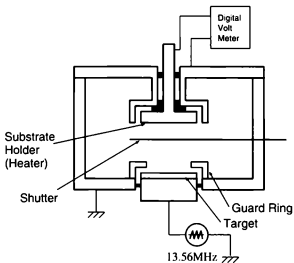


図 4.7: 基板ホルダー電位の観察に用いた装置構成

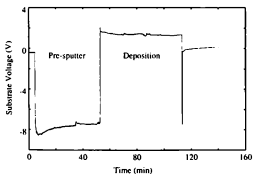


図 4.8: 基板ホルダー電位の時間変化

いるので電気的なものとは考えにくく、ターゲットなどの系統の温度変化が原因であると考えられる。図からプレスパッタ時に電位が一定になるまでに 30 分程度かかっており、これに関連して同程度の時間が立たないと系統が安定しないと考えられる。したがって、この場合はプレスパッタは最低 30 分程度は行ったほうが無難であるといえる。

基板ホルダーの電位の時間変化を観測することにより、基板ホルダーは無バイアスで 2-3V の正電圧に帯電していることが明らかになった。また、本装置において LiNbO_3 製膜においてはプレスパッタは 30 分以上行わなくてはならないことも示した。

4.3.4 バイアス電界が薄膜の分極に与える効果

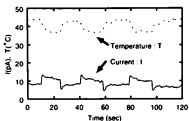
製膜中のバイアス電界印加による LiNbO_3 の自発分極の変化を期待してバイアススパッタを試みたことは本章の冒頭で説明した。 LiNbO_3 の分極を最も直接的に評価する方法の一つに焦電効果の測定がある。焦電性の有無により自発分極のドメインが単一であるかどうかわかる。この焦電性の有無は素子応用上きわめて重要である。また、焦電電流の向きから分極の極性がわかる。さらに、電流の大きさから分極の大きさが評価できる。

そこで、バイアススパッタで作製した c 軸配向している LiNbO_3 薄膜試料の焦電効果を測定した。赤外線ランプで温度変化を与えて焦電測定を行った。試料はバイアス印加による製膜条件のずれによって、配向性ひいては焦電性が劣化しているとも考えられたので、測定感度が比較的良好なこの測定法を用いた。

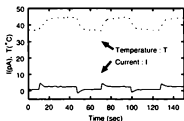
結果を図 4.9 に示す。バイアス電圧 -20V、-5V、-1V の試料では温度変化と焦電電流の関係が、図 4.10 に示すバイアス無しの試料での測定結果と逆になっている。これから、製膜時の負バイアス電圧印加により LiNbO_3 薄膜の分極反転が起こることを初めて見出した。なお、+1V の試料でも分極反転が起こっているが、これについては、後述する。

分極反転や分極処理には通常 1000°C 近辺の高温が必要であり、困難である。しかし、本研究では 600°C で行うことができた。これについては (1) 薄膜はバルクに比べて結晶欠陥や応力により低温で分極反転できる。(2) 薄膜成長において薄膜の分極極性が印加電界の極性に従って成長するのがエネルギー的に安定である。(3) 製膜中に薄膜はプラズマ中にさらされており、飛来する電子・イオンが結晶構造を揺さぶり、分極反転しやすくなる。¹⁹⁾ などの理由が考えられる。

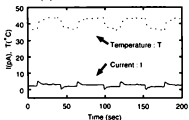
次に焦電係数のバイアス電圧依存性を調べた。図 4.9 から流れた電荷 ΔQ と測定温度の変化 ΔT の比 p' が分かり、これから相対的ではあるが焦電係数が計算できる。温度 T は熱電対で測定しており誤差があると考えられ、その温度変化 ΔT には真の温度変化 dt にある係数 k をかけたものと仮定する。 k は熱電対を設置した位置や試料と赤外線ランプの距離などの測定条件により決まると考えられるので、全試料とも同じ条件で測定したので、試料によらず定数とみなしてよいと考えられる。したがって、 p' は、 p を薄膜の焦電



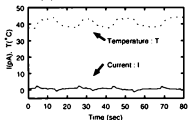
(a) バイアス電圧 +5V



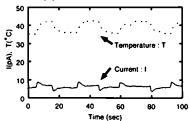
(b) バイアス電圧 +1V



(c) バイアス電圧 -1V



(d) バイアス電圧 -5V



(e) バイアス電圧 -20V

図 4.9: 製膜中電界印加による LiNbO_3c 軸配向膜の焦電電流

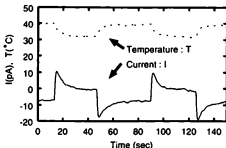


図 4.10: LiNbO₃c 軸配向膜の焦電電流

係数, S を測定電極の面積 (試料によらず一定) として

$$p' = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = pS/k \propto p \quad (4.1)$$

となり, 焦電係数に比例すると考えられる。

上記のようにして試料の焦電係数のバイアス電圧依存性を求めた結果を図4.11に示す。先にバイアス電圧 +1V の試料でも分極反転が起ると述べたように、図からバイアス電圧+2V 付近を境にして、これ以下で分極が正に反転していることがわかった。これは製膜時にプラズマにより発生した直流電界が原因と考えられる。バイアス無し(基板ホルダーを電気的に開放)で製膜を行った時の基板ホルダーの電圧の経時変化の測定から、外部から基板ホルダーにバイアス電圧を加えなくとも直流電圧が発生していることは先の図4.8に示した。その発生電圧はシャッターを開放した瞬間には約+2Vであった。これは、図4.11における分極反転する境である+2V 付近とよく一致する。

またプラズマが基板ホルダーに及ぼす電界が分極の反転に関わっていると考えられることから、バイアスを印加しない場合に as-grown で分極方向が揃うのもこのプラズマにより発生する直流電界が関与しているためとであろうと考えられる。

LiNbO₃結品の、さらに LiNbO₃薄膜の分極処理は高温が必要などの大きな困難がともなった。しかし、Pt/SiO₂/Si(100) 基板上の LiNbO₃薄膜における本研究により製膜時に外部から直流電界を印加するだけで分極が制御できることを初めて見出した。

今後の展開として α -Al₂O₃等の他の基板上でも同様に分極方向の制御ができるかどうか非常に興味のあるところである。もし実現できればこれらの基板で特に問題になりがちなマルチドメインの解消が図れる。さらに進んでマルチドメインを人為的に作ることでできればそれを利用した新しい素子の作製などが期待できる。具体的には図4.12のよ

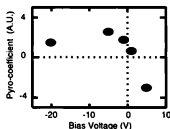


図 4.11: $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ 軸配向膜の焦電係数のバイアス電圧依存性

うにあらかじめ基板上に作製した櫛形電極の電極間に電界を加えながらスパッタ製膜を行って、焦電素子を作ることなどが考えられる。この型の焦電素子は薄膜面内で電界を発生させるのでバルク型素子に比べて熱応答性が格段に良いことが予想される。

4.4 グリッド電極を用いた電界印加によるバイアススパッタ製膜

前節では基板直接印加電界によりバイアススパッタを試みた。バイアス印加により様々な基板上にて配向性等の結晶成長が変化することを示した。さらに、基板には $\text{Pt}(111)/\text{SiO}_2/\text{Si}$ を用いた場合はスパッタ製膜中の印加電界により、自発分極の極性が制御できることを初めて見出した。しかし、以下のような問題もあった。(1) プラズマ条件つまり製膜条件がずれて配向性等の膜質が悪化する。(2) 印加電圧のほとんどはプラズマに加わって、吸収されてしまうので、膜に加わる印加電界の議論が困難であった。(3) また、吸収のために膜に大きな電界は印加できず、配向制御等の大きな変化は期待できない。

基板前面にグリッドを配置すると印加電圧はプラズマには加わずにグリッド-基板間に加わり、上記の問題はかなり回避できると考えられる。そこで、図 4.2 のようにグリッド電極を用いた電界印加を本節では試みた。

用いたグリッドの形状を図 4.13 に示す。グリッドの材質にはチャンバや基板ホルダーの材質と同じくステンレスを用いた。グリッドの線には直径 $50\mu\text{m}$ のステンレス線を用い線間は 2mm 間隔とした。また、グリッド-基板間の距離は 10mm である。この線間と距離では、基板表面の電界はほぼ一様となる。²⁰⁾

表 4.2 のようなスパッタ条件にて、印加電圧には -120V から $+120\text{V}$ の間の数点を選んで、製膜を試みた。基板には SiO_2/Si 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 面単結晶基板、 $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ およ

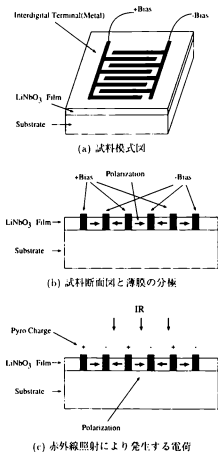


図 4.12: バイアスバッタを応用した焦電素子の例

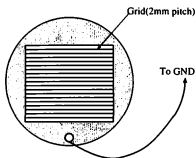


図 4.13: グリッドの概略図

表 4.2: スパッタ条件

ガス圧	20mTorr	ガス組成	Ar:O ₂ =50:50
rf 電力	100W	ターゲット・基板間距離	40mm
基板温度	600°C	ターゲット Li/Nb 比	1.1

びダイヤモンド薄膜基板を用いた。

作製した薄膜を前節同様 XRD、表面段差計(膜厚)、さらに原子間力顕微鏡で評価した。また、焦電測定により分極の評価を行った。

4.4.1 堆積速度のバイアス電圧依存性

前節でバイアス電界と入射イオンの効果について言及したが、成長速度、表面モフォロジーともバイアス電圧により変化するものと考えられる。そこで、ここでは製膜中のバイアス電界印加と成長速度の関係について調べた。

膜厚は表面あらさ計により測定した。結果を図 4.14、図 4.15 に示す。

サファイア基板、SiO₂/Si 基板とも負バイアス電圧により成長速度が直線的に大きく減少することがわかった。この原因について考察する。電圧は基板に入射する正イオンの数に影響すると思われる。イオンとしては、(1)Ar イオン、(2)酸素イオン、(3)Li イオン、(4)Nb イオン等が考えられる。ターゲットからスパッタされる粒子はほとんどが電氣的に中性であり、イオンは少ないといわれているので、Li、Nb イオンの影響は少ないと思われる。

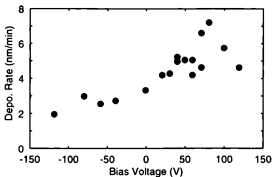


図 4.14: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ の LiNbO_3 膜成長速度のバイアス電圧依存性

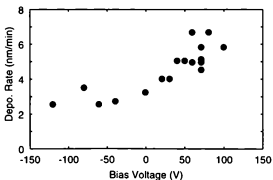


図 4.15: $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の LiNbO_3 膜成長速度のバイアス電圧依存性

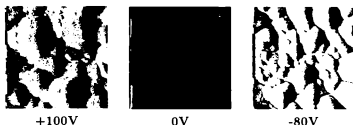


図 4.16: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ の表面モフォロジーのバイアス電圧依存性 (AFM 像: $1.0\mu\text{m}\times 1.0\mu\text{m}$)

したがって、スパッタガスの Ar, 酸素イオンの効果が考えられる。負電圧により、これらガスの正イオンが薄膜表面に引き込まれる。そのために、薄膜表面がボンバード・再スパッタされて成長速度が減少したものと思われる。反応性スパッタにおいては、酸素プラズマの膜へのダメージがよく問題になることから、特に酸素イオンによる影響が大きいと思われる。

また、4.3.1 節の基板への電圧直接印加による方法と比べると電圧により大きく変化し、また飽和は見られない。このことから、本電界印加法では印加電界はプラズマに加わらず、吸収されてしまうこともないことが示された。また、電界により結晶成長を大きく変化させることができそうである。

4.4.2 表面モフォロジーのバイアス電圧依存性

先述の膜厚評価と同様な目的で、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) により表面モフォロジーを調べた。図 4.16, 図 4.17 がその結果である。図 4.16, 図 4.17, とも負バイアス電圧印加にともないグレインサイズが減少している。これは、負電圧により薄膜表面への飛来粒子の数やエネルギーが増加することによって核形成密度が増加するからではないかと思われる。この結果からも、成長速度のところで述べたように、負電圧により正イオンの引き込みが起り、膜質に大きな影響を与えることが示された。

また、グレインサイズが小さくなると光導波損の軽減等素子性能が良くなるといわれており²¹⁾、バイアス電界によりグレインサイズが制御できるというこの結果は素子応用上からも極めて興味深い。



図 4.17: $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の表面モフォロジーのバイアス電圧依存性 (AFM 像: $1.0\mu\text{m} \times 1.0\mu\text{m}$)

4.4.3 膜の Li/Nb 組成比のバイアス電圧依存性

序論で述べたとおり, $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系においては LiNbO_3 が得られる x の範囲がかなり狭いことが知られている。そのため、膜組成の Li/Nb 比は正確に 1.0 に近くする必要がある。これから、 LiNbO_3 製膜においては、製膜条件と Li/Nb 比の関係を十分に把握しておく必要がある。そこでまず、バイアス電圧をふって製膜を行い、得られた膜の組成を XRD で評価することにより、バイアス電圧と Li/Nb 比の大まかな関係を調べた。

図 4.18 はサファイア単結晶基板上に作製した LiNbO_3 薄膜の XRD パターンのバイアス電圧依存性である。バイアス電圧を負にしていくとともに、 LiNb_3O_8 が現れることがわかる。この実験結果から、バイアス電圧が増加すると Li リッチ逆にバイアス電圧が減少すると Li プアになることが示された。

負電圧で Li プアになる原因も、負電圧による正イオンの引き込みによるものと考えられる。これにより、蒸気圧の低い Li 成分の再蒸発が進み Li プアになったと思われる。

以上のことから、また、品質の良い LiNbO_3 膜を得るためには、バイアス電圧を正電圧に増加した場合は他のスパッタ条件を Li プア側に補正する必要があることが明らかになった。

4.4.4 バイアス電圧が膜の配向性に与える影響

バイアス電界による配向の制御が期待できることを先に述べた。これは、結晶成長の基礎を議論する上で興味深い。また、もし、それが利用できれば、これまで配向膜が得られなかったような基板上にも配向膜が得られる可能性があり、より多様な薄膜・基板構造を作製することができるようになる。そのため、バイアス電界による配向の制御は素子応用上からも非常に興味深い。そこで、バイアス電圧を変えて製膜を行い、得られた膜を XRD

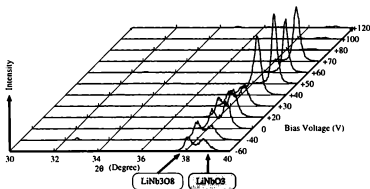


図 4.18: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ の XRD パターンのバイアス電圧依存性

で評価することにより、バイアス電圧と配向性の関係を調べた。

まず、サファイア基板で試みた。しかし、結果は先の図 4.18 に示したように、 Li/Nb 比は変化があるものの配向の変化はなかった。これは、後述するが、膜の配向性は電圧よりも、エピタキシャル成長の機構の方にずっと強く依存するためと考えられる。

次に基板に SiO_2/Si を用い、 LiNbO_3 薄膜の XRD パターンのバイアス電圧依存性を調べた。この基板には LiNbO_3 単一配向薄膜を得ることは困難であるが、良好な素子特性が予測されている他、 Si 半導体集積回路と素子の一体化がはかれるという点で SiO_2/Si 基板上の LiNbO_3 製膜は応用的に興味がある。

図 4.19 が LiNbO_3 薄膜の XRD パターンのバイアス電圧依存性の結果である。正電圧の印加とともに $+50\text{V}$ 近辺から、 $\text{LiNbO}_3(001)$ つまり c 軸配向が強くなるのがわかる。 $+50\text{V} \sim +70\text{V}$ の範囲で c 軸配向膜が得られることがわかる。 $+70\text{V}$ 以下では若干 (012) ピークが見られる。しかし、JCPDS(パウダー)のデータから $\text{LiNbO}_3(012)$ の強度は大きく (006) の 25 倍であるので、実際の配向はほとんど (006) 配向だけと考えても良いと考えられる。ただ、 $+80\text{V}$ より大きな電圧を加えるとバイアス電界により膜質が悪化して (001) の強度が弱くなってしまうことがわかる。

表 4.3、表 4.4 にバイアス電圧と $\text{LiNbO}_3(006)$ ピークの配向性(ロッキングカーブ半値幅)依存性を示す。これも図 4.19 と同様な傾向を示し、電圧を増やすとかえって配向性が悪くなってしまうことがわかる。この原因は、過電圧により膜がダメージを受けて膜質が悪化することや単に電圧により条件 (Li/Nb) がずれたことなどが考えられる。これについては、他のスパッタ条件も変えて、より良い配向が得られる条件を調べる必要がある。

表 4.3: $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の $\text{LiNbO}_3(006)$ のロックン半値幅のバイアス電圧依存

バイアス電圧 (V)	+50	+70	+80
$\text{LiNbO}_3(006)$ ロックン FWHM(Deg.)	2.190	2.197	2.871

表 4.4: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ の $\text{LiNbO}_3(006)$ のロックン半値幅のバイアス電圧依存

バイアス電圧 (V)	+50	+60V	+70V	+80V
$\text{LiNbO}_3(006)$ ロックン FWHM(Deg.)	1.020	1.286	1.449	強度弱い

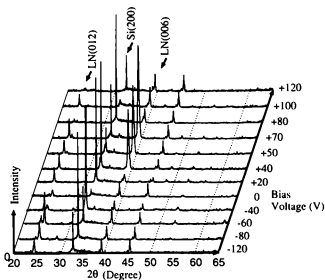


図 4.19: $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の XRD パターンのバイアス電圧依存性

正バイアス電圧の印加とともに、 c 軸配向が強くなることがわかったが、製膜中のバイアス電圧印加により c 軸配向が起こる機構としては、(1) 自然分極と電界の相互作用、(2) 電界により Li/Nb 比が最適、(3) 入射粒子 (イオン、電子) の加速・衝撃による効果等が考えられる。それぞれの可能性について以下に考察する。

- 自然分極と電界の相互作用: 自然分極が電界方向に向くのがエネルギーが低くつまり一番安定でそうなるように膜が成長するため。
- 電界により Li/Nb 比が最適になった: サファイアの結果 (図 4.18) と比較すると、 $\text{LiNbO}_3(006)$ のみが出る電圧帯 (+40~+70V) が一致しており、この可能性もありそうに思える。しかしながら、これまで様々なスパッタ条件下、つまり様々な Li/Nb 比の条件にて、多数回の製膜を試みているが、 SiO_2/Si 上への製膜においては、 LiNbO_3 の単一配向膜は得られておらず、この要因だけとは考えにくい。
- 入射粒子 (イオン、電子) の加速、衝撃による効果: グリッドなしでの電界印加製膜を試みた際、つまり、やはり入射粒子の加速、衝撃の影響がありそうな製膜においても、 SiO_2/Si 上には LiNbO_3 の単一配向膜は得られなかったことから、入射粒子の衝撃が配向性改善に寄与するとは考えにくい。

これから、電界によりこれまで得られなかった c 軸配向膜が SiO_2/Si 上に得られた原因としては、自然分極と電界の相互作用がもっとも考えられる理由である。

次に、素子応用上興味深いものの直上には LiNbO_3 配向膜を得るのが困難なダイヤモンド薄膜基板上にバイアス印加製膜を試みた。スパッタ条件をいろいろ変えて製膜をおこなったが (400~600°C, 10~80mTorr, $\text{Ar}/\text{O}_2=5/5, 7/3$) LiNbO_3 単一配向膜は全く得られなかった。図 4.20 に XRD パターンを示す。

バイアス印加により SiO_2/Si 上では LiNbO_3 配向膜が得られるのにダイヤモンド薄膜基板上では得られないのは以下のような理由が考えられる。(1) ダイヤモンド薄膜は絶縁性が高く、しかも膜厚が大きいのでスパッタ中に電荷が基板表面に蓄積し、バイアス電圧を打ち消し、無効にする。しかし、それでは、サファイアもバイアスの影響がないはずである。(2) バイアスの電界が配向性に与える影響は補助的なもので、アモルファス上での初期成長ぐらいでしか大きな効果が現れない。エピタキシャル成長の方がずっと強力。

そこで、これについて調べるために、バイアス電圧を最初の 5 分間を 0V (初期膜)、残り 55 分間を 70V の 2 段階に設定して、初期成長にはバイアス電界を加えない製膜を試みた。得られた膜の XRD パターンを図 4.21、図 4.22 に示す。図 4.21 では SiO_2/Si 上に LiNbO_3 単一配向膜が得られておらず、上述のように、エピタキシャル成長に比べて、印加電界の配向性への効果は少ないことがわかった。

サファイア上への製膜において、2 段階に電圧印加すると、図 4.18 を見るかぎり、0V で LiNbO_3 、 LiNb_2O_6 の混在膜ができ、後の 70V でもそれを引き継いで、さらに混在膜が

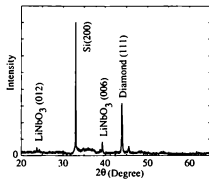


図 4.20: Diamond/Si 上の LiNbO_3 薄膜の XRD パターン

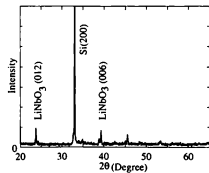


図 4.21: 製膜初期には無バイアスで製膜した $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の XRD パターン

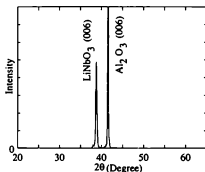


図 4.22: 製膜初期には無バイアスで製膜した $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ の XRD パターン

成長する様にも思える。しかし、図 4.22 では、 $\text{LiNbO}_3(006)$ のみとなっている。 LiNbO_3 か LiNb_3O_9 というのは、 Li/Nb 比の問題であって配向性の問題ではないため、この場合は、配向性とは違って、バイアス電圧は組成には強く影響するためと考えられる。

4.4.5 薄膜の分極評価

前節において、電界により、自発分極が揃うので、 c 軸配向すると述べた。もし、そうであれば、膜の分極極性も一様なはずである。それを確かめるために焦電測定を行った。また、薄膜の素子応用上でも、焦電効果および膜の分極について調べるのは有意義である。

測定したサンプルの形状と測定系の模式図を図 4.23 に示す。 $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ では $\text{LiNbO}_3/\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ の焦電測定の時のように直接下部電極が取れない。しかし、 SiO_2 層は 500nm と薄いということと、変位電流をはかっても焦電効果は測定できるので、 SiO_2 をはさんで Si を下部電極とすることにした。しかし、絶縁層 SiO_2 をはさんで測定することや、 LiNbO_3 の絶縁性は SiO_2 はほどはないと考えられたのでなるべく測定電流つまり焦電電流が稼げる測定法を用いた。そこで、本測定には赤外線ランプ加熱を利用した。赤外線ランプの ON-OFF により、試料に急な温度変化を与えて、焦電電流を観測した。

測定試料にはバイアス電圧 +50V を加えて作製した $\text{LiNbO}_3(001)/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造を用いた。その結果、図 4.24 の測定結果に示すように、電流値は小さいながらも明瞭に焦電電流が観測された。温度の測定値には誤差が含まれていると考えられるので、焦電電流・係数の値については評価が難しいが、電流極性から、 LiNbO_3 の分極極性は図 4.25 のように上向きになる。

基板に製膜中に正バイアス電圧を加えると P_s は上向き (矢印の先が plus) になるはず

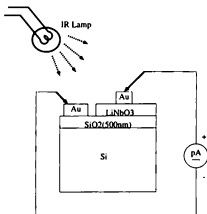


図 4.23: $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の焦電測定の様式図

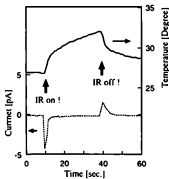


図 4.24: $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の焦電電流

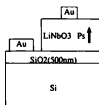


図 4.25: LiNbO_3 膜の自発分極

なので、この結果は合理的である。

薄膜の焦電効果の測定により、加えたバイアス電界に対応した自発分極を膜が有していることが明らかになった。この結果、製膜中のバイアス電界が膜の自発分極に影響して、膜がc軸配向している可能性が高いことが示された。また、当手法を用いて作製した $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ は製膜後の分極処理の必要が無く素子応用が可能であることを示した。

4.5 結論

本章では LiNbO_3 薄膜の膜質の格段の改善を目指して、製膜中の電界印加を新規に試みた。これは、 LiNbO_3 が強誘電体中最大の自発分極を有することに着目し、製膜中の電界との相互作用による積極的な膜質改善を目論んだ画期的な手法である。

本研究においては電界印加法としては基板ホルダー・チャンバー間に直接直流電圧を加える方法と基板ホルダー直下に網状電極(グリッド)を配置し基板ホルダー・グリッド間に直流電圧を加える方法の2種をそれぞれ試みた。さらに得られた薄膜の結晶性や分極を評価してバイアスの効果および有効性について検討した。

基板ホルダー・チャンバー間に電圧を加えた場合であるが、バイアス電圧を印加することにより薄膜の結晶性や成長速度が若干変化し、条件ずれがおきることを示した。これから、バイアス電圧を加えて製膜を行う時にはガスの組成比、ガス圧、基板温度、入力 rf パワーなどの他の条件も変化させて、そのバイアス電圧での最適製膜条件を探す必要があることが明らかになった。また、バイアス電圧の極性によって、膜質に違いがでることも見出した。特に正バイアスを加えた場合には、プラズマダメージや再蒸発の減少が原因と考えられる成長速度の増加が見られた。 LiNbO_3 の製膜では再蒸発、特に Li の再蒸発やプラズマダメージが特に問題とされているので、今回の実験結果から、バイアススパッタによりこれらの制御・改善が期待できることを示した。

特に、製膜時のバイアス電界印加により $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 上の LiNbO_3 薄膜の分極方向

が制御できることを初めて見出した。これは他の手法では実現は極めて困難であり、本研究で提案した LiNbO_3 におけるバイアススパッタが他にはない利点を有していることが示された。

次に、基板ホルダー・グリッド間の電界印加法では、電圧により膜の Li/Nb 比、表面モフォロジー等が大幅に変化することが明らかになった。電圧とそれらの関係を議論し、本手法により、それらの制御ができることが見出された。

特に、数十 V の製膜中の電圧印加により、 SiO_2/Si 基板上の LiNbO_3 膜の配向性が大幅に向上することを見出した。そして、適当な正電圧で、 SiO_2/Si 基板直上ではそれまで得ることのできなかつた LiNbO_3 c 軸単一配向膜が作製できることも初めて見出した。本手法の電界印加が LiNbO_3 膜の配向性の改善に極めて効果的であることが示された。

本研究の結果から、他の既存の手法では困難であった膜質の制御が製膜中の電界印加により独自に可能になることを見出した。 LiNbO_3 におけるバイアススパッタおよび製膜中のバイアス電界による自発分極の制御はともに新規な試みであり、得られたデータは主に初期段階のものや基礎実験的データが多いので今後の進展が待たれる。具体的には、直流バイアス電界にかえて高周波電界を用いる試みや単結晶基板上の LiNbO_3 薄膜の分極方向の制御の期待、分極極性や配向性の制御が他の基板においても可能であるかどうか、さらに本手法を応用した素子の開発等が今後の研究課題である。

参考文献

- 1) Brian N. Chapman: “プラズマプロセスの基礎” (電気書院, 1993) 第6章
- 2) L. I. Maissel and P. M. Schaible: J. Appl. Phys., **36** (1965) 237.
- 3) J. L. Vossen and J. J. O'Neill Jr.: RCA Review, **29** (1968) 566.
- 4) J. L. Vossen: J. vac. Sci. Tech., **8** (1971) S12.
- 5) K. Eguchi, H. Sakurai, H. Harada and T. Kashiwagi: J. Vac. Soc. Jpn., **27** (1984) 759.
- 6) J. W. Patten and E. D. McClanahan: J. Appl. Phys., **43** (1972) 4811.
- 7) J. M. Seeman: 1st Symposium on the Deposition of Thin Films by Sputtering (1966) p. 30.
- 8) D. W. Skelly and L. A. Gruenke: J. Vac. Sci. & Technol. A, **4** (1985) 457.
- 9) T. Ohmi, K. Matsudo, T. Shibata, T. Ichikawa and H. Iwabuchi: Extended Abs. of the 20th Conference on Solid State Devices and Materials. (1988) 49.
- 10) 塩崎 忠 他: “薄膜年鑑” (電気書院, 1991) 第2編第2章
- 11) C. Nender, I. V. Katardjiev, A. M. Barklund, S. Berg and P. Carlson: Thin Solid Films, **228** (1993) 87.
- 12) H. F. Winters and E. Kay: J. Appl. Phys., **43** (1972) 794.
- 13) R. E. Hurley: Thin Solid Films, **86** (1981) 241.
- 14) P. Zieman and E. Kay: J. Vac. Sci. & Technol., **21** (1982) 828.
- 15) E. Key and G. Heim: J. Appl. Phys., **49** (1978) 4862.
- 16) L. D. Hartsough: Thin Solid Films, **64** (1979) 17.
- 17) P. Catania, R. A. Roy and J. J. Cuomo: J. Appl. Phys., **74** (1993) 1008.
- 18) S. Honda, K. Chihara, M. Watamori and K. Oura: Appl. Surf. Sci., **113** (1997) 408.
- 19) H. Ito, C. Takyu and H. Inaba: Electronics Letter, **27** (1991) 1221.
- 20) W. S. Hu, Z. G. Liu and D. Feng: J. Appl. Phys., **80** (1996) 7089.

- 21) F. Armani-Leplingard, J. J. Kingston, D. K. Fork: *Integrated Ferroelectrics*, **6** (1995) 337.

第5章

LiNbO₃薄膜の弾性表面波特性の解析および評価

5.1 諸言

LiNbO₃は優れた圧電特性を有するので弾性表面波特性の向上のために、LiNbO₃を薄膜化して他の基板と一体化するアイデアはかなり早くからあった。提案された基板は速度の速いサファイア¹⁾や半導体回路との一体化が図れるSi²⁾等であり、表面波特性の数値解析も示されてかなりの特性向上が期待された。

それに引き続いて、LiNbO₃の薄膜化と素子の試作も試みられた。^{3, 4, 5)} 薄膜が表面波応用に利用できそうなことは示されたものの、しかし、あまり良質な薄膜や構造が得られなかったために、既存のバルクLiNbO₃素子に比べて魅力的な特性が得られず、実際の素子への採用には至っていなかった。それ以後、LiNbO₃薄膜の弾性表面波素子応用は長らく大きな進展がなかった。

ところが、最近になって、製膜条件のしほりこみや新規な製膜法による研究が試みられた結果、素子に用いることのできる良質なLiNbO₃薄膜が α -Al₂O₃⁶⁾などの適切な基板に得られるようになってきている。本研究でも前章までに示したように各種の基板材料上にLiNbO₃配向薄膜が得られている。さらに、表面波特性が数例の基板カット、膜厚で評価されるまでになり、^{7, 8, 9, 10)} LiNbO₃薄膜の素子への利用は急速に現実性を帯びてきた。

そのために、実際に作製することができるLiNbO₃薄膜多層構造における弾性表面波特性の詳細な知見が必要である。前述したように数値解析が初期に行われてはいるものの、当時はLiNbO₃の薄膜化は困難であったこともあって、解析に用いたLiNbO₃膜の配向等の素子構造の条件設定が現実的でなかったり、条件の詳細な検討がなされていなかったりで、実際の素子作製を見込んだ検討としては不十分なものとなっている。数値解析を含めてLiNbO₃薄膜の特性の検討はまだあまりなされていないのが現状である。

そこで、本研究ではLiNbO₃薄膜多層構造における弾性表面波特性の検討を詳細に行った。多層構造の場合の特性は(1)表面波の伝搬方向、(2)使用する伝搬モード、(3)電極の配置、(4)各層の材質、(5)膜の配向性、(6)膜厚、(7)基板のカット、の多数の素子作製の条件が考えられる。また、特性はこれらにより複雑に変化するので、一般的に薄膜の弾性表面波特性の推定には計算機解析が最も有効である。この計算機解析法は特性評価法としてかなり確立された手法で、解析結果の信頼性は高く実験値とよく一致することが知られ

ている。そのため、本研究では計算機解析により多層構造の特性評価を系統的に行った。このような評価は計算、結果の処理とも極めて複雑になることもあり、これまでほとんど行われなかった。さらに、イマグネトロンスパッタ法により製膜した LiNbO_3 薄膜を用いた素子を作製して、実際の弾性表面波の励振と特性の測定を試みた。

本章では最初に、計算機解析について論じる。まず、弾性表面波特性の計算機解析理論、特に多層膜構造の場合について説明する。そして、計算機解析の結果について考察し、最適な素子作製の条件を見出した。さらに、バルク LiNbO_3 をはじめとする既存の素子の特性と比較を行い、 LiNbO_3 薄膜により期待できる特性改善を明らかにする。次に、得られた薄膜の弾性表面波特性の評価について述べ、得られた LiNbO_3 薄膜の素子応用の可否や計算機解析の妥当性について議論した。

5.2 LiNbO_3 薄膜の弾性表面波特性の計算機解析

前章までで、本研究で得られた LiNbO_3 薄膜がバルクとほぼ同様な諸特性を有し弾性表面波素子に適用できることを示した。そこで、 LiNbO_3 薄膜を用いた各種の作製可能な多層構造における弾性表面波特性を計算機解析により議論した。それぞれの多層構造の利点や層の厚さ、伝搬方向等の素子の最適な作製条件を明らかにした。

本節ではまず、用いた計算機解析法について簡単に説明した後で、各種 LiNbO_3 多層構造における表面波特性の解析結果を示し、考察する。

5.2.1 多層構造の弾性表面波特性の計算法

弾性表面波特性の解析には広く J. J. Campbell らによる方法¹¹⁾ が用いられている。この解析により、表面波速度、電気機械結合係数、温度係数の素子応用上重要な表面波特性が求まる。この手法は表面波特性の計算法としては現在ではほぼ確立された手法であり、その計算結果は信頼性が高い。本研究でもこの手法により特性を算出した。

さらに、本研究ではこの手法による特性算出だけではなく、手法を工夫して、膜厚条件や材料定数を変化させて多数の計算を行い、前章までで説明したような素子作製条件や膜の品質が特性に与える影響についても追求した。

以下、この解析法について簡単に説明する。

表面波速度の算出

解析の基礎となる諸関係式は以下に挙げる圧電基本式、運動方程式などである。¹²⁾

$$\text{運動方程式} \quad \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}$$

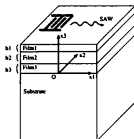


図 5.1: 弾性表面波計算における座標軸

$$\text{静電基本式} \quad \frac{\partial D_i}{\partial x_i} = 0$$

$$E_i = -\frac{\partial \phi}{\partial x_i}$$

$$\text{圧電方程式} \quad T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k$$

$$D_i = \epsilon_{ik} E_k + e_{ikl} S_{kl}$$

$$\text{歪みと変位の関係式} \quad S_{kl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right)$$

ここで、 T_{ij} : 応力テンソル、 S_{kl} : 歪みテンソル、 C_{ijkl} : スティフネステンソル、 e_{ikl} : 圧電テンソル、 E_k : 電界成分、 u_i : 変位、 ϕ : ポテンシャル、 ρ : 密度、 D_i : 電束密度、 ϵ_{ik} : 誘電率テンソルである。

これらの式から、以下の圧電振動に関する微分方程式が導かれる。

$$e_{ikl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} - \epsilon_{ik} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \quad (5.1)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_k \partial x_l} - e_{kij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k \partial x_j} \quad (5.2)$$

ここで、図 5.1 のような系を考えて、力学的な境界条件および電気的な境界条件をそれぞれ設定する。前者としては、表面 ($x_3 = x_{3(surf)}$) では応力が 0 なので

$$T_i = 0 (i = 3, 4, 5)$$

が成り立つ。

圧電体の弾性表面波解析においては電気的な境界条件も考慮する。条件としては、表面や各層の界面がごく薄い導電膜で覆われているとする場合 (Short) と覆われていない場合

(Free) の両方の場合を考える必要がある。それぞれの場合の境界条件は以下のような式で表すことができる。

$$D_3 = k\varepsilon_0\phi \quad (Free)$$

$$\phi = 0 \quad (Short)$$

Free, Short 両方について計算するのは、後述するが電気機械結合係数を求めるためである。

ここで、表面波速度 v で x_1 方向に伝搬する弾性表面波を表す解

$$u_j = \alpha_j \exp(ikbx_3) \exp\{ik(x_1 - vt)\} \quad (j = 1, 2, 3)$$

$$\phi = \alpha_4 \exp(ikbx_3) \exp\{ik(x_1 - vt)\}$$

を仮定する。解は (5.1), (5.2) 式の微分方程式に代入し、境界条件を設定することにより求解できる。以上の手順で、表面波速度 v が求められる。

膜がない、つまりバルク材料の場合で、さらに等方体などの対称性の良い材料で圧電性もない ($e = 0$) 場合などの、極めて単純な系においては数式は大幅に簡単になり、上記の微分方程式の解は解析的に求めることができる。ところが、本研究で扱うような圧電体の多層構造では数式は複雑になり解析的には求めることはできないので解は計算機の繰り返し演算により求める。

電気機械結合係数の算出

表面波速度が求まると、次に電気機械結合係数を求めることができる。電気機械結合係数は励振電極つまり IDT を置く位置に依存する。IDT を置く界面もしくは表面を電気的に開放 (前述の Free) したときの表面波速度を v_f とし、短絡したときのものを v_s とすると、電気機械結合係数 k は以下の式で求められる。

$$k^2 \simeq 2 \frac{v_f - v_s}{v_f}$$

遅延時間温度係数の算出

次に温度係数を求める。弾性表面波特性の温度係数には、速度温度係数 TCV (TCV : Temperature Coefficient of Velocity)、遅延時間温度係数 TCD は周波数温度係数 TCF (TCD : Temperature Coefficient of Frequency) 等がある。素子性能の評価に都合が良いので、一般に遅延時間温度係数が最もよく用いられる。 TCV は速度 v の温度係数なので、温度を

T とすると

$$TCV = \frac{\partial v}{\partial T}$$

となる。実際の素子においては温度変化により材料の熱膨張がおり、励振電極の寸法や表面波伝搬距離が変化する。この影響も考慮にいった温度係数が $TC D$ である。熱膨張係数を α とすると

$$TC D = \alpha - \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$$

である。 $TC D$ が求まると、 $TC F$ も $TC D = -TC F$ の関係式ですぐに求められる。

計算機解析では、 15°C 、 25°C 、 35°C のそれぞれの温度における材料係数 c 、 μ 、 ϵ 、 ρ を用いて、それぞれの場合の表面波速度 v_{15} 、 v_{25} 、 v_{35} を算出して、以下の式から $TC D$ を求める。

$$TC D \simeq \alpha - \frac{1}{v_{25}} \frac{v_{35} - v_{15}}{35 - 15}$$

ただし、 α は基板の熱膨張係数を用いた。

上記の手順により、多層構造の表面波速度、電気機械結合係数、温度係数を求めることができる。

5.2.2 LiNbO₃多層構造における解析方法

本研究で行った計算機解析に用いた設定や、特に考慮した点について説明する。

解析した多層構造

計算機解析は前章まで得られた以下の各種構造について行い、表面波速度、電気機械結合係数、遅延時間温度係数を求めた。本論文では以後、単に温度係数といえば遅延時間温度係数のことをいうものとする。また、本研究ではスパッタ製膜中の電界印加により初めて SiO₂/Si 上に LiNbO₃c 軸配向膜を得ることができたので LiNbO₃/SiO₂/Si 構造についても解析を行った。

1. サファイア上に作製した LiNbO₃エピタキシャル膜:

- LiNbO₃(001)/ α -Al₂O₃(001)
- LiNbO₃(012)/ α -Al₂O₃(012)
- LiNbO₃(110)/ α -Al₂O₃(110)

表 5.1: 計算に用いた各材料の材料定数 (25°C)

材料 (結晶系)		LiNbO ₃ (3m)	α -Al ₂ O ₃ (3m)	ZnO (6mm)	AlN (6mm)	Si (m3m)	Pt (m3m)	Diamond	熔融石英 (等方)
弾性定数 c_{ij}^E $\times 10^{11} \text{ N/m}^2$	c_{11}	2.03	4.97	2.096	3.45	1.657	3.3831	10.76	0.785
	c_{12}	0.53	1.64	1.205	1.25	0.639	2.6157	1.25	0.161
	c_{13}	0.75	1.11	1.046	1.2				
	c_{14}	0.00	-0.235						
	c_{33}	2.45	4.98	2.106	3.95				
	c_{44}	0.60	1.47	4.23	1.18	7.96	7.2007	5.758	
圧電定数 e_{ij} C/m^2	e_{15}	3.7	—	-0.48	-0.18				
	e_{22}	2.5	—		—				
	e_{31}	0.2	—	-0.573	-0.58				
	e_{33}	1.3	—	1.321	1.55				
比誘電率 ϵ_{ij}^S	ϵ_{11}	44	9.35	8.55	9.035	11.8	—	5.7	3.75
	ϵ_{33}	29	11.3	10.2	10.73		—		
密度 $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$	ρ	4.7	3.98	5.665	3.26	2.331	21.45	3.512	2.210

2. SiO₂を用いた LiNbO₃ c 軸配向膜多層構造:

- LiNbO₃(001)/Pt/SiO₂
- LiNbO₃(001)/ZnO/SiO₂
- LiNbO₃(001)/AlN/SiO₂ (LiNbO₃/AlN)
- LiNbO₃(001)/SiO₂/Si
- LiNbO₃(001)/Pt/SiO₂/Si

3. バッファ層/ダイヤモンド上に作製した LiNbO₃ c 軸配向膜

- LiNbO₃(001)/Pt/Diamond
- LiNbO₃(001)/ZnO/Diamond
- LiNbO₃(001)/AlN/Diamond

用いた材料定数

計算法のところで説明したが、計算機解析にはまず、各材料の弾性係数、圧電係数、比誘電率、密度の材料定数が必要になる。本研究では、他の同種の研究と同様にバルク結晶で測定された値を主に用いた。値を表 5.1 に示す。¹³⁾ ただし、表中のダイヤモンドの値は多結晶の値である。

表 5.2: 計算に用いた各材料の材料定数の温度係数 (25°C)

材料 (結晶系)		LiNbO ₃ (3m)	α -Al ₂ O ₃ (3m)	ZnO (6mm)	AlN (6mm)	Si (m3m)	Pt (m3m)	Diamond	熔融石英 (等方)
弾性定数 (1/c)($\partial c/\partial T$) $\times 10^{-4}$	c_{11}	-1.74	-0.75	-1.12	0.8	-0.68	-4.06	-0.14	2.39
	c_{12}	-2.52	0.40	-1.44	1.8	-1.0	2.77	-0.57	5.84
	c_{13}	-1.59	-0.80	-1.61	1.6	--	--	--	--
	c_{14}	-2.14	-0.70	--	--	--	--	--	--
	c_{33}	-1.53	0.85	-1.23	1.0	--	--	--	--
	c_{44}	-2.04	1.80	-0.70	0.5	-0.44	-2.71	-0.125	--
圧電定数 (1/c)($\partial c/\partial T$) $\times 10^{-4}$	e_{15}	1.47	--	0	0	--	--	--	--
	e_{22}	0.79	--	--	--	--	--	--	--
	e_{31}	2.21	--	0	0	--	--	--	--
	e_{33}	8.87	--	0	0	--	--	--	--
比誘電率 (1/ ϵ)($\partial \epsilon/\partial T$) $\times 10^{-4}$	ϵ_{11}	3.23	0	0	0	0	--	0	0
	ϵ_{33}	6.27	0	0	0	--	--	--	--
密度 (1/ ρ)($\partial \rho/\partial T$) $\times 10^{-4}$	ρ	-3.83	-0.229	-0.101	-0.147	-0.101	-0.2697	-0.036	-0.270
熱膨張係数 ppm/K	α_{11}	15.4	7.1	4.0	5.27	3.35	8.99	0.8	0.55
	α_{33}	7.5	8.7	2.1	4.15	--	--	--	--

しかし、薄膜の材料定数はバルクの値とは異なると考えられる。事実、第3章の薄膜の電気的特性評価では比誘電率はバルクと同様であったものの、焦電係数はバルクに比べて小さかった。そこで、材料定数が変化すると表面波特性がどのように変化するかも本研究では議論した。焦電測定から薄膜の分極が評価できること(第3章)、分極の制御ができること(第4章)、さらに、当然分極が変化すると圧電性も変化することから、特に分極が変化した場合の特性変化について調べた。

また、SiO₂やダイヤモンド上に作製したLiNbO₃ c軸配向膜やPt(111)膜は面内配向していなかった。これらの配向膜については、材料定数テンソルを配向軸まわりで平均をとって計算に供した。なお、ZnO(001)、AlN(001)の配向膜も面内配向していないがこれらは結晶系が6mmなのでとより面内異方性がなく、そのような操作は不要である。

また、遅延時間温度係数の算出には、各種温度における材料定数や熱膨張係数が必要であるが、これらは、先の25°Cの材料定数(表5.1)と表5.2の定数の温度係数¹³⁾から算出した。

素子の作製条件

多層構造においては膜厚、電気的條件、IDTを置く面、伝搬方向などの素子作製の条件により表面波特性が変化するので、それぞれについて考慮する必要がある。本研究で取り扱った範囲について以下に説明した。

- 各層の膜厚: 膜厚 h は一番上の層から順に h_1, h_2, h_3 と表した。表面波の波長つまり IDT の波長を λ とすると表面波特性は $2\pi h/\lambda = Kh$ の関数になる。ただし、 K は波数で $K = 2\pi/\lambda$ である。そのため、以後、膜厚に波長を乗じた Kh を膜厚と呼ぶことにする。

表面波の波動は膜厚方向 (x_3) では表面から 1 波長以上深くなると急速に減衰するので、膜厚を 1 波長つまり $Kh = 2\pi$ 程度大きくすると膜の特性はバルクの特性を近づき、それ以上膜厚を増やしても特性に大きく変化はない。そこで、膜厚は $Kh \leq 6.2$ の範囲を調べるだけでおおよそ十分である。ただ、セザワ波などのいわゆる高次モードでは波動はより深く浸透するので、高次モードを調べる場合については、もう少し大きな膜厚も調べる必要がある。一方、層数が多い場合では他の層がある分、膜厚は薄い範囲を調べるだけよい。

そのために、 $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造においては $Kh \leq 8.0$ 範囲を $\Delta Kh = 0.1$ の刻みで計算を行った。他の構造においては、 LiNbO_3 の膜厚 Kh_1 は 4.0 以下を、バッファ層膜厚 Kh_2 は 1.0 以下を調べた。

- 表面・界面の電気的な条件 (Free/Short): 界面に極めてうすい導電膜を作製した場合に、さらにその上に品質のよい膜を作製できるかどうかは実際の製膜での問題として興味深いですが、まだ、これに関する研究はほとんどない。そのため、界面には特に導電膜は置かない、つまり Free の場合についてのみ考えることとした。ただ、導電性のある Pt や Si の界面は Short として扱った。表面は Free, Short の両方について検討した。
- IDT を設置する面: 界面の電気的条件と同様に実際に界面に IDT を作製するのはまだ考慮の余地がある。そこで、本研究では IDT は表面に置いた場合についてののみ取り扱った。
- 表面波が伝搬する方向: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造では LiNbO_3 はエピタキシャル膜が得られることもあり、特性に面内異方性があるため、伝搬方向 ψ を変えて計算した。 ψ は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶軸を基準として表 5.3 のように設定した。計算は ψ が 0° から 180° までの 10° 刻みで行った。ただし、 $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造については表面が 3 回対称であるため、 $0\text{--}60^\circ$ の範囲で 5° 間隔で計算した。

表 5.3: $\text{LiNbO}_3/\text{AlO}$ の表面波特性計算での結晶軸と波の進行方向 ψ の関係

構造	$\psi = 0^\circ$	$\psi = 90^\circ$
$\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[210]$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[010]$
$\text{LiNbO}_3(012)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[210]$	
$\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[110]$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[001]$

また、 $\text{LiNbO}_3/\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 構造では $\text{Si}[100]$ 軸方向に伝搬する場合だけを考えて。結晶の対称性から特性の面内角度依存性は $[100]$ 軸の左右で対称になりパワフロー角が0 になるためである。パワフロー角は表面波の伝搬方向とエネルギー流の方向のなす角で、これが0 でない場合は、励振電極の形状に工夫が必要となる。

また、それ以外の構造については面内配向がなく特性に面内異方性がないために ψ については考慮する必要はない。

5.2.3 LiNbO_3 /サファイア 構造の弾性表面波特性

本研究ではサファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を特に素子の動作周波数の増大を目的として基板材料に選んだ。これまで、高速化が図れるということでサファイア基板は ZnO 等の他の薄膜材料における研究でも取り上げられてきた実績がある。 $\text{ZnO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造においては高速度に加えて、薄膜化により大きな電気機械結合係数も得られている。¹⁵⁾

前章までに述べたようにサファイア単結晶基板上には LiNbO_3 エピタキシャル膜を作製することができた。そこで、 $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の特性について詳細に調べた。

バルク特性等からおおよその改善の見込みとしては、 LiNbO_3 の表面波速度は 4000m/s 以下であるが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は 6000m/s 程度なので、最大 50% の高速化が期待できる。また、 ZnO の場合と同様に LiNbO_3 薄膜においても最適条件を探索すれば大きな電気機械結合係数が見つかる可能性もある。さらにサファイアは融点が高いということもあって LiNbO_3 に比べて材料定数の温度係数や熱膨張係数も小さく温度係数の低下も狙える。おおまかな見込みとしては、速度・結合係数・温度係数とも改善できそうである。

表面波速度の膜厚依存性

図 5.2 に $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造の表面波速度の LiNbO_3 膜厚 (Kh) 依存性の計算結果の一例を示す。計算法の所で触れたが、膜厚 Kh は表面波波数で規格化した膜厚である。そのため、例えば LiNbO_3 の膜厚が表面波の波長つまり IDT の周期の半分の場合には $Kh = \pi \approx 3.14$ となる。

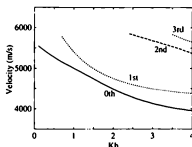


図 5.2: $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造の表面波速度 (伝搬角度 $\psi = 15^\circ$)

図から、多数の伝搬モードがあることがわかる。 $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造では伝搬速度の違い LiNbO_3 層が表面にあるために、2次元導波路のように波がこの層に閉じ込められる。そのために多数の高次モードが伝搬するようになる。以後、本論文では速度の最も低いものを0次モード (mode 0)、後は順に1,2,3次モードと呼ぶことにする。

速度は各モードとも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の6000m/sから LiNbO_3 の4000m/s間の値である。 LiNbO_3 膜厚が薄くなるほど速度は増大して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の値6000m/sに近付いていく。これから、前述の見込みどおり、薄膜にして $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と組み合わせることにより LiNbO_3 バルクに比較して速度が約50%程向上できることがわかる。

膜厚を小さくするほど速度が大きくなるが、1次以上のモードでは5700m/sに付近で曲線が途切れている。5740m/sに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の横波速度があるため、これ以上の速度では波動が閉じ込められなくなるためである。これはカットオフ速度と呼ばれる。

図の曲線は途切れているが、途切れた先では波は伝搬しないというわけではない。図には現われていないが、途切れた曲線の先には別の伝搬モードが続く。この伝搬モードは速度がカットオフ速度よりも大きいために波のエネルギーが基板に漏洩しており、厳密には表面波にはならない。これは漏洩表面波 (疑似表面波) と呼ばれている。漏洩により当然伝搬損失が発生するので本研究では扱わなかったものの、より高周波化が図れるので今後検討の価値はあると考えられる。

表面波の伝搬モード

$\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造では複数の伝搬モードが存在することが示された。各モードの振動状態からそれぞれの mode の違いを考察した。各モードにおける振動強度の深さ分布を図5.3に示す。

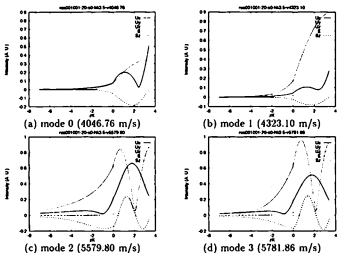


図 5.3: 表面波振幅の深さ方向依存性
 $(\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001), \psi = 20^\circ, Kh = 3.5)$

u は変位の各方向成分の強度、 ϕ は電位である。図中の S_z は膜厚方向 (x_3) のエネルギー流密度であり x_3 が負方向つまり基板深くにいくにつれて急速に低下するつまり表面波であることが示される。なお、 $S_z = -Re[(T_{13}u_1 + T_{23}u_2 + T_{33}u_3)/2]$ で定義される。ここで T_{ij} は応力、 u_i は変位である。

各成分とも mode 2, 3 は振動しており、mode 0, 1 の高次モードであることがわかる。mode 0 では $u_z(u_3)$ 成分が大きくレイリー (Rayleigh) モード的なモードであることがわかる。これは、変形レイリー波と呼ばれている。図 5.2 においては膜厚が薄くなると mode 0 はバルク $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の表面波速度つまりレイリー波の速度 5624m/s に近付いているが、これも mode 0 が変形レイリー波であるからである。

また、図 5.3 では mode 2 も mode 0 と同様に u_z 成分が大きい。強度は振動しており変形レイリー波の高次モードの妹沢 (Sezawa) 波であることを示す。一方 mode 1, 3 ではそれぞれ mode 0, 2 と比較して $u_y(u_2)$ 成分が大きい。これらはラブ (Love) 波であることがわかる。

表面波速度の結晶カット、角度依存性

$\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造の表面波速度の典型的な膜厚依存性は先に示したが、次に各結晶カット、伝搬角度 (ψ) 依存性について述べ、得られる速度と高速度が得られる条件について議論する。各カット、角度ごとに図 5.2 のような膜厚依存性を提示すると、多くの図が必要になるとともに全体の傾向が把握しづらい。そこで、計算結果を等値線マップで表した。

まず、 $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造の表面波速度の膜厚 Kh 、角度 ψ 依存性を各モードごとに図 5.4 に示した。 $Kh = 0-8$ までの範囲ではモードは mode 5 までの 6 つの伝搬モードがあったが、図には mode 0 から 3 までの 4 つを示した。図で白く抜けている所は他の伝搬モードと値が接近した等の理由で収束が悪化して値が求まらなかった所である。

$\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造では、mode 0, 2, 4 では $\psi = 30^\circ$ で速度が大きくなっていた。これは前述したように 0, 2, 4 は変形レイリー波とその高次モードの妹沢波で同種な mode であるためである。バルク単結晶におけるレイリー波では LiNbO_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とともに図 5.5 のように $\psi = 30^\circ$ で速度が大きくなるので、このモードでも $\psi = 30^\circ$ で大きくなる。一方、mode 1, 3, 5 のラブ波では速度は $\psi = 0^\circ$ で大きくなる。これから $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造では、レイリー波を利用する場合には $\psi = 30^\circ$ をラブ波の場合には $\psi = 0^\circ$ を用いると良い。

$\text{LiNbO}_3(012)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$ 、 $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 構造での計算結果を図 5.6 に示す。

角度依存性として高速度が得られる角度について検討した。これらの構造では LiNbO_3

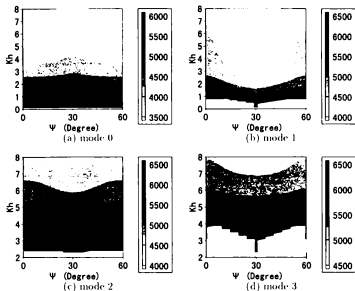


図 5.4: $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造の表面波速度 (m/s) の等値線マップ

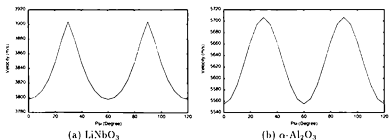


図 5.5: LiNbO_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の (001) カットにおける表面波速度

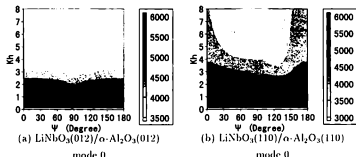


図 5.6: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造の表面波速度 (m/s) の計算結果

(001)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) とは違い膜厚 Kh によって高速度の得られる角度が変化し、特性は若干複雑になっている。同図 (a) の $\text{LiNbO}_3(012)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$ の場合では表面波速度は膜厚が大きい場合は $\psi = 0^\circ$ で、ごく薄くなると $\psi = 90^\circ$ で最も大きくなると同時に、 $\psi = 30, 150^\circ$ でも若干大きくなった。同図 (b) の $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 構造では膜厚が小さくなるとともに高速度が得られる角度が $\psi = 170^\circ$ から $\psi = 30^\circ$ に移動している。 $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ の場合と同様に、これは、膜厚が薄くなるとともに LiNbO_3 バルクから $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ バルクの特性に移行するためである。(012) カットの場合 LiNbO_3 バルクでは $\psi = 0^\circ$ で、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では $\psi = 90^\circ$ および $\psi = 30, 150^\circ$ で、(110) カットでは LiNbO_3 は $\psi = 170^\circ$ で、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は $\psi = 30^\circ$ で速度が大きくなる。

$\text{LiNbO}_3(012)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$, $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ の mode 1 以上の高次モードは伝搬方向 (ψ) 依存性は mode によらず mode 0 に似た角度依存性を示したので図示はしなかった。 $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ では図 5.4 に示したように mode 0 の変形レイリー波と mode 1 のラブ波では角度依存性は大きく異なっていた。伝搬モードのところで説明したようにレイリー波とラブ波では振動強度の方向成分に大きな違いがあり、レイリー波では u_3 の表面に垂直な方向、ラブ波では u_2 の表面に平行な方向でそれぞれ強度が大きくなる。 LiNbO_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は三方晶であり c 軸 ([001] 軸) 方向と a 軸方向では性質に大きな違いがある。(012), (110) の場合とは違って $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ では表面に垂直な方向が c 軸であるためレイリー波とラブ波では結果に大きな違いが生じたと考えられる。

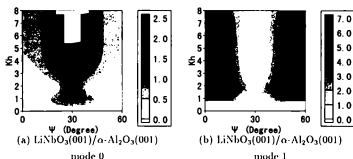


図 5.7: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造の電気機械結合係数の等値線マップ (%)

電気機械結合係数

次に、電気機械結合係数について計算した。図 5.7 がその結果で、速度の場合と同様に等値線マップで表した。速度と同様に mode 0 では膜厚を大きくすると LiNbO_3 バルクの値と等しくなった。また、速度は膜厚とともに速度が低下する比較的単調な依存性であったが、結合係数では極大点が見られる。

そこで、各構造ごとに、特に大きな結合係数が得られた極大点について表 5.4 にまとめた。mode 3 以上のモードでは大きな結合係数は得られなかった。結合係数の大きい LiNbO_3 バルクでも最大 5.7% であるが、薄膜化することにより、(001) 面の場合で 6.97%、(110) 面では 18.8%、特に (012) 面では 24.1% もの値が得られた。これから、性能向上に LiNbO_3 の薄膜化は有意義であることが示された。

他の材料でも薄膜化によりバルク以上の結合係数が得られることが報告されていたが⁽¹⁵⁾、 LiNbO_3 においても薄膜化により高結合が得られることが示された。高結合が得られる理由について興味があるものの、計算機による解析は信頼性の高い結果は得られるが定性的な考察がしにくいというところに弱みがある。そのうえ、計算した系は圧電性や異方性があるので応力や電界などが極めて複雑に絡みあっているので説明はなお困難になる。

材料定数や振動の様子等のマイクロな理解は難しいので、おおづかみな考察になってしまうが、高速基板材料上に低速な薄膜材料を配置したために、薄膜 (表面) 部への波動の閉じ込め作用が起こるのが、高結合の得られる根本的な理由である。振動姿態によって結合係数は値が複雑かつ大幅に異なる。バルクでも同様に、例えば、 LiNbO_3 の弾性表面波では最大 5.7% であるが、速度の大きなリーキー波では最大 25% が得られる。さらにバルク波では 62% (163°Y カット) もの大きな結合が得られる。多層構造の場合は膜厚を変える

表 5.4: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 各構造で最大の結合係数が得られる条件と特性.

(a) $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$					
$\psi(^{\circ})$	Kh	mode	$v(\text{m/s})$	$k^2(\%)$	$TCD(\text{ppm/K})$
30	4.0	0	4023	2.28	65.2
0	2.2	1	4854	6.97	63

(b) $\text{LiNbO}_3(012)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$					
$\psi(^{\circ})$	Kh	mode	$v(\text{m/s})$	$k^2(\%)$	$TCD(\text{ppm/K})$
30	0.8	0	5184	2.40	64.3
30	0.5	0	5355	1.83	63.8
30	0.7	0	5410	0.590	59.3
0	2.2	1	5139	24.1	53.1
0	7.4	2	4827	8.96	51.9

(c) $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$					
$\psi(^{\circ})$	Kh	mode	$v(\text{m/s})$	$k^2(\%)$	$TCD(\text{ppm/K})$
10	1.6	0	4804	9.28	64.2
150	0.7	0	5166	2.43	65.1
10	2.9	1	4823	18.8	59.8
80	2.8	1	4258	3.09	83.3
170	3.7	2	5914	10.0	65.7

と当然、振動姿態も変化する。低速度の基板を用いた場合は基板への波の散逸のために膜厚を大きくするのはあまり効果がないが、高速度の基板では膜厚によって速度や振動の様子が大幅に変化するし、そのうえ多数のモードが伝搬するようになる。それらの多数の振動姿態のなかには高結合を示すものもあるものと期待できる。例えば、前述のように $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では閉じ込め効果によりバルク LiNbO_3 よりも大きな速度で波が伝搬するので薄膜層の振動だけをみるとリーキー波のようになっている。また、閉じ込め効果により LiNbO_3 圧電薄膜の部分の振動が閉じ込められてバルク波に近くなることもありうる。そのために、それらの波動のような大きな係数が得られたものと考えられる。実際にこれまでも、 $\text{ZnO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や ZnO/SiO_2 等の高音速基板と低音速薄膜の組合せで高結合が得られている。

実際に製膜により得られる各 $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造によって高速度に加えて大きな電気機械結合係数が期待できることが示されたので、素子の作製が待たれる。素子作製・評価は何例か試みられており、評価結果は計算結果にはほぼ一致することが示されている。⁶⁾

$\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ においては図 5.7 (a), (b) に示したように mode 0 では $\psi = 30^\circ$ で、mode 1 は $\psi = 0^\circ$ で値が最大になるが、角度依存性がこのような傾向になることは実験的に確認されている。⁷⁾

温度係数

LiNbO_3 バルクは温度特性が悪いのが素子応用上問題であった。そこで、薄膜化した場合に改善できるかどうか調べた。図 5.8 に計算結果を示す。バルク LiNbO_3 では温度係数は 70-90 ppm/K であるが、薄膜化することにより図にみられるように 60 ppm/K 付近まで係数を下げることができる。

$\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造では特にモード 1 が全体的に 55-67 ppm/K と温度係数が良かった。 $\text{LiNbO}_3(012)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$ では、mode 1 で $\psi = 0^\circ$, $Kh = 2.2$ にて $TCD = 53.1 \text{ ppm/K}$, mode 2 で $\psi = 0^\circ$, $Kh = 7.4$ にて $TCD = 51.9 \text{ ppm/K}$ と小さな値が、 $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 構造では、 $\psi = 170-30^\circ$ で $TCD = 60 \text{ ppm/K}$ 付近の小さな温度係数、特に mode 1 においては $\psi = 40^\circ$, $Kh = 0.4$ において $TCD = 47.1 \text{ ppm/K}$ と最も小さな値が得られた。

これは、表 5.2 に示したようにバルク LiNbO_3 は熱膨張係数とくに α_{11} が大きい材料であるが、係数の比較的小さな $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いることによりその分温度特性を改善することができる。

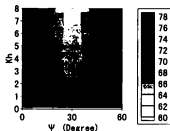


図 5.8: $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造の遅延時間温度係数の等値線マップ (ppm/K)
($\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$, mode 0)

まとめ

表面波速度, 電気機械結合係数, 温度特性を計算機解析により詳細に調べて, $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造の素子応用の可能性を探った。各特性とも, 素子に最近実用され始めた LiNbO_3 バルクに比べて改善が期待できることがあきらかになった。

表面波速度は適当な LiNbO_3 膜厚では 6000m/s とバルク LiNbO_3 より 50% 大きな値, つまり動作周波数を 1.5 倍に上げることが明らかになった。特に, 電気機械結合係数は, 素子の作製条件により極大値を取って, 大きなものではバルク比 4 倍以上の結合が期待できることを見出した。また, 作製条件を選べば, 遅延時間温度係数は 50ppm/K が得られ, これはバルクに対して 20ppm/K の改善である。温度係数に関してはもう一段の改善が欲しい所である。

各構造について見ると, $\text{LiNbO}_3(001)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造では $\text{LiNbO}_3(001)$ 膜は分極軸である c 軸が基板面に垂直であり, 分極極性が揃い易く, 圧電性を有することが期待される。そのために, 本構造の早期の素子応用が見込まれる。 $\text{LiNbO}_3(012)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(012)$ 構造では特に 24.1% もの大きな電気機械結合係数が期待できる。それ程ではないものの $\text{LiNbO}_3(110)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ でも大きな電気機械結合係数が得られることを見出した。また 47.1% の小さな温度係数が得られる。この構造では LiNbO_3 の c 軸が基板面に平行であるためにマルチドメインになる懸念がかなりあり物性的にも興味深い, これに関する検討は今後の課題である。

5.2.4 SiO_2 を用いた LiNbO_3 多層構造の弾性表面波特性

前章までで SiO_2 上に Pt, ZnO, AlN 等のバッファ層を介して LiNbO_3 c 軸配向膜を作製することができたので, SiO_2 つまり熔融石英等のガラス基板上や SiO_2/Si 基板にもこれ

らのバッファ層により LiNbO_3 軸配向膜が得られる。ガラス基板上を用いると素子が安価になることや、 SiO_2 は温度係数は -84.8ppm/K と LiNbO_3 の $70\text{--}90\text{ppm/K}$ と逆なので素子の温度特性改善が期待できる。

また、 Si 上に LiNbO_3 圧電膜を作製することができれば、増幅回路や信号処理回路等の半導体集積回路と弾性表面波素子を一体化することができ、装置の小型化や複雑な機能を持った素子が実現できる。また、サファイアほどではないが Si も LiNbO_3 よりも音速が大きいので高周波化もはかれる。 Si ではなく SiO_2/Si を用いたのは製膜上の都合もあるが特に温度特性の改善を狙ったためである。

本節では上記の SiO_2 を用いた LiNbO_3 多層構造の弾性表面波特性を解析した。表面波の性質やモードに関する考察は前節の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板のところで行ったので、本節では主に特性改善や素子応用の可能性についてのみ言及した。

本研究では $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ や SiO_2/Si 基板上の LiNbO_3 膜において、第4章で説明したような製膜法の工夫により分極の制御が行えることを見出した。そこで、これらの基板を用いた場合、薄膜の自発分極の変化により表面波特性がどのように変化するかも特に解析した。

表面波速度

まず、 SiO_2 を用いた多層構造における表面波速度の計算結果を図5.9に示す。図(a), (b)等、 $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2$ の基板が SiO_2 の構造では速度は 3750m/s 以下になった。基板 SiO_2 の横波速度つまりカットオフ速度は 3757m/s なのでこれ以上の速度になると波が基板に漏洩してしまうためである。したがって、 SiO_2 基板を用いた場合は高周波化は行えない。一方、図(c), (d)の Si 基板の場合はカットオフ速度は 5844m/s なので速度の増大が狙えて、特に mode 2 では 5700m/s 程度の値が得られる。

表面波速度の膜厚依存性は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板の場合と同様に単調であり、高速度な材料層の膜厚を大きくすると表面波速度が大きくなり、低速度なもの場合は逆に小さくなった。速度の違い Pt , ZnO , SiO_2 層を第2層に用いた構造ではそれらの膜厚 (kh_2) を増大させると速度が低下し、比較的速度の大きい LiNbO_3 膜の膜厚を大きくすると速度が大きくなった。

本研究では LiNbO_3 軸配向膜を得るために Pt , ZnO , AlN がバッファ層に使えることを明らかにしたので、それぞれの材料を比較する。同図(a), (b)の比較から明らかだが Pt の場合は膜厚 kh_2 増大による速度低下が著しく、 Pt 膜厚の低減が必要である。 AlN の場合は AlN により高速度が得られそうだが、基板に SiO_2 を用いているので SiO_2 のカットオフ速度の 3757m/s で制限されてしまう。そこで、 $\text{LiNbO}_3/\text{AlN}$ の2層構造とみなせる程度、つまり数波長以上 AlN を厚くして、カットオフを回避することが考えられる。この2層構造の特性に関しては後述する。

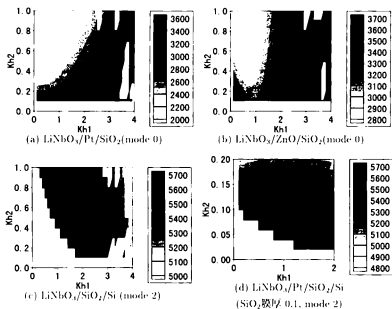


図 5.9: SiO_2 を用いた多層構造の表面液速度の等値線マップ (m/s)
 (Kh_1 :第1層 (LiNbO_3) 膜厚, Kh_2 :第2層 (Pt , ZnO , SiO_2) 膜厚)

表 5.5: SiO₂を用いた 3 層構造で最大の結合係数が得られる条件とその特性

構造	次数	LN 膜厚	バッファ層膜厚	k ² (%)	TC/D(ppm/K)	r(m/s)
LiNbO ₃ /Pt/SiO ₂	0	2.7	0.1	2.09	29.1	3267
	2	4.0	0.8	0.387	113	3548
LiNbO ₃ /ZnO/SiO ₂	0	2.1	0.1	2.48	2.26	3326
LiNbO ₃ /AlN/SiO ₂	0	2.0	0.1	2.52	-2.47	3381
LiNbO ₃ /SiO ₂ /Si	0	2.3	1.0	2.37	15.7	3521
	2	1.4	1.0	0.0063	12.4	5482

速度の違い SiO₂を基板に用いた場合は表面波速度は大きくても 3750m/s 程度であり高周波化はできない。しかし、基板に Si を用いた場合は 5500m/s と高速度が得られた。

電気機械結合係数

大きな係数が得られた条件での計算結果を表 5.5 にまとめた。バッファ層によらず結合係数は 2% 程度である。バルク LiNbO₃(001) 面は最大 2.3%程度なので、薄膜にしてもバルク並の結合係数は得られた。

大きな結合係数が得られないのは Pt, ZnO, SiO₂などの低速度の材料を使ったため、LiNbO₃/α-Al₂O₃の場合のような閉じ込めの効果を期待できないためと考えられる。

各構造とも mode 1, 3 の奇数モードでは電気機械結合係数が 0 になった。これらは Love モードであり、図 5.1 での x_2 方向の振動成分があるためである。SiO₂上の膜は面内無配向・等方なので、 x_2 方向は励振できないので、結合係数は 0 となる。また、各構造とも mode 2 では大きな結合係数が得られなかった。これらのモードは素子には使うのは困難である。

これらの基板に SiO₂を用いた構造では特に大きな電気機械結合係数は得られなかった。しかし、膜厚条件を選べば LiNbO₃バルク程度の値は得られるので応用には差し支えないと考えられる。

温度係数

前述したように SiO₂を用いると温度係数の改善が期待できる。図 5.10 に温度係数の計算結果を示した。以下に各構造について簡単に説明する。

LiNbO₃/Pt/SiO₂においては Pt は温度係数が悪いので Pt 膜厚 Kh_2 を増やすと温度定数が急激に悪化してしまう。よって Pt バッファ層の膜厚は素子特性のためには極力薄くしなくてはならないことが示される。しかし、前述したようにガラスを用いたために温度係数を 0 にすることもできる。

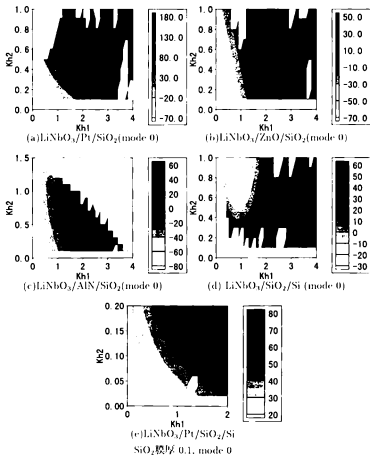


図 5.10: SiO_2 を用いた多層構造の温度係数の等値線マップ (ppm/K)
 (Kh_1 : LiNbO_3 膜厚, Kh_2 : Pt, ZnO, AlN, SiO_2 膜厚)

$\text{LiNbO}_3/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$, $\text{LiNbO}_3/\text{AlN}/\text{SiO}_2$, $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の3種においては同図 (b)–(d) のように条件全体にわたって温度特性は良く、0 温度係数が得られる。

同図 (e) の $\text{LiNbO}_3/\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 4 層構造では、温度係数の悪い Pt, LiNbO_3 の膜厚を小さくすると温度係数は改善して 20ppm/K 程度の素子応用上適当な値になる。これから、Pt 膜厚は増大すると速度、温度係数とも悪化、結合係数もあり変化がないことが示されて、この4層構造においても Pt 膜厚はできるかぎり小さくするのが良いことが明らかになった。

$\text{LiNbO}_3/\text{AlN}$ 構造における特性

$\text{LiNbO}_3/\text{AlN}/\text{SiO}_2$ では高速度の AlN を使用しているにもかかわらず、基板の SiO_2 のカットオフ速度のために高周波化ができないことを述べた。そのため AlN 膜厚を大きくして AlN を基板とみなせるようにするとよいことが考えられる。そこで、 $\text{LiNbO}_3/\text{AlN}$ の表面波特性の解析も行った。

図 5.11 にその結果を示す。電気機械結合係数は大きくとも 2% とバルク LiNbO_3 並の値である。しかし、期待通り高速度は得られそうである。mode によっては前節の $\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同程度の 6000m/s が得られ、 LiNbO_3 バルク比 50% の高周波化が見込める。また、温度特性も良く 0 温度係数が得られた。これは SiO_2 の場合と同様に AlN は LiNbO_3 とは温度係数の符号が逆のためである。

$\text{LiNbO}_3/\text{AlN}$ により高周波化と良好な温度特性の両方が期待できる。図から条件を一つあげると、mode 2 の膜厚 1.9 において速度が 6080m/s、温度係数が -2.639ppm/K が得られる。

自発分極が特性に及ぼす影響

第4章で $\text{LiNbO}_3/\text{Pt}/\text{SiO}_2$ および $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造において得られる薄膜の分極が制御できることを見出した。分極は表面波特性に少なからず影響を及ぼすと考えられる。そこで、分極率 α と表面波特性 (速度、結合係数、温度係数) の関係を調べた。結果を図 5.12 に示す。第4章で説明したように分極率は膜の中で自発分極が上向き (界面から表面方向) になっている割合である。分極率が 1 でバルクと同様な自発分極が、0.5 で上向きと下向きの分極が相殺されて圧電性を示さなくなる。

$\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造においては分極率が低下するとともに同図 (a) の表面波速度が低下した。例えば、分極率が 0.9 に低下すると速度は 100m/s 程度落ちてしまう。これは、分極が打ち消しあって小さくなることにより圧電性による反電界効果が低減するためである。表面を電気的に短絡すると速度が低下するのと同様である。

速度と温度係数に比較すると同図 (b) の電気機械結合係数は分極率により大幅に変化

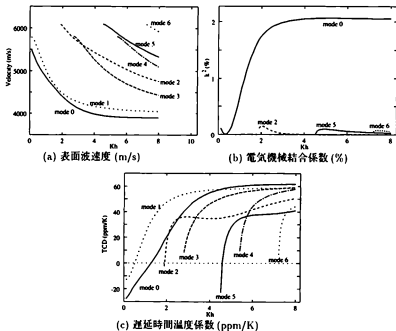


図 5.11: $\text{LiNbO}_3(001)/\text{AlN}(001)$ 構造における表面波特性の計算結果
(Kh : LiNbO_3 膜厚)

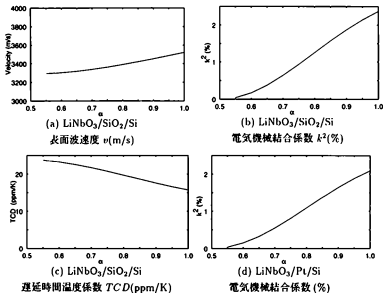


図 5.12: $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造における分極率 α と表面波特性の関係
 ($\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$: LiNbO_3 膜厚 2.3, SiO_2 膜厚 1.0, mode 0)
 ($\text{LiNbO}_3/\text{Pt}/\text{Si}$: LiNbO_3 膜厚 2.7, SiO_2 膜厚 0.1, mode 0)

する。分極率 α が下がるとほぼ直線的に低下し、 $\alpha = 0.5$ で結合係数は0になる。分極率0.5では圧電性がなくなるので、結合係数は0になってしまう。

LiNbO₃/Pt /SiO₂構造でも同様な結果が得られたため、結合係数の結果だけ示したが、やはり、同図 (d) のように分極率低下により電気機械結合係数は直線的に小さくなった。

薄膜の分極は表面波特性に影響を与えることが示された。薄膜の自発分極が減少すると、表面波速度が低下するとともに特に電気機械結合係数に急速に小さくなることが示された。

まとめ

SiO₂を用いることにより温度係数が格段に改善できることを見出した。基板にSiを用いた構造では5500m/s程度の速度の増加も見込める。

各構造の特性を比較した結果、温度係数の悪いPtを用いた構造では特にPtの膜厚はできるかぎり低減する必要があることが示された。

また、Ptを用いない構造では、広い膜厚条件の範囲で0温度係数が得られた。LiNbO₃バルク素子を用いる場合に70ppm/K以上もある大きな温度係数が問題になっているため、LiNbO₃なみの特性を有しつつ、温度特性が格段に改善できるSiO₂を用いたLiNbO₃多層構造は素子応用上大変興味深い。本研究でバッファ層として提案したAlNは特に有望であり、0温度係数と50%の高速度が同時に得られた。

5.2.5 LiNbO₃//ダイヤモンド 構造の弾性表面波特性

最近ダイヤモンド薄膜がCVD法などにより作製できるようになったのでダイヤモンドを素子に用いることも可能になってきた。ダイヤモンドは音速が最も大きな材料なので格段の高音速化が図れる。また温度特性も良い。LiNbO₃も圧電材料中では速度が大きいのでこれらを組み合わせることによりこれまでにない超高周波化が期待でき、本研究によりはじめて、LiNbO₃//ダイヤモンド構造が作製できた。そこでこの構造の解析を行った。

表面波速度

LiNbO₃//ダイヤモンド構造の速度の計算結果を図5.13に示した。この構造では極めて多くのモードが密接して存在するので値が求まっていない空白部の箇所がかなりあった。

バッファ層によらず10000m/s以上のこれまでの材料では考えられない超高速度が得られた。特にmode 2は12000m/sもの大きな速度が得られた。バルクLiNbO₃の速度は4000m/sまでなので3倍、速度の大きな材料として利用が望まれている α -Al₂O₃では6000m/sで2倍の速度増大である。これは、素子の高周波化には非常に有用である。

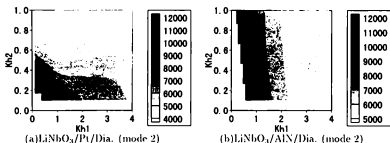


図 5.13: $\text{LiNbO}_3//\text{Diamond}$ 3層構造の表面波速度の等値線マップ (m/s)
(Kh_1 は LiNbO_3 膜厚, Kh_2 はバッファ層膜厚)

また、 LiNbO_3 膜、バッファ層の膜厚が大きくなると急激に速度が低下した。そのため、各層の膜厚の低減が重要になる。密度が大きく速度の小さい材料である Pt の場合は特に速度低下が大きいこともあり、第 2 章で行った Pt 膜厚の低減は有意義であることがわかる。一方、高速度な材料 AlN では速度低下は少ない。これから、素子の高周波化には AlN がもっとも有利である。

電気機械結合係数

$\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造のところでもふれたように、高速な基板を用いた多層構造では大きな電気機械結合係数が得られることがある。そこで、各構造の電気機械結合係数を調べた。

各構造において、4%以上の結合係数が得られた。バルク $\text{LiNbO}_3(001)$ で結合係数は最大 2.3%であるので、 $\text{LiNbO}_3//$ ダイヤモンド多層構造を用いると、高結合がその特徴であるバルク LiNbO_3 よりもさらに大きな結合が期待できることが見出された。図 5.14 のように極大値は LiNbO_3 膜厚 (Kh_1) の小さい箇所にある。前述のように膜厚が小さいと大きな速度も得られ、素子応用上きわめて好都合である。

次に表 5.6 に $\text{LiNbO}_3//$ ダイヤモンド構造における最大の電気機械結合係数についてまとめた。各バッファ層を比較すると、結合係数は Pt で 4.5%、ZnO で 4.8% さらに AlN では 6.7% の値が得られており、AlN が有利であることが明らかになった。

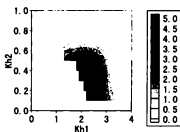


図 5.14: $\text{LiNbO}_3//\text{Diamond}$ 3 層構造の結合係数の等値線マップ (%)
($\text{LiNbO}_3/\text{Pt}/\text{Dia.}$ (mode 7): Kh_1 は LiNbO_3 膜厚, Kh_2 はバッファ層膜厚)

表 5.6: $\text{LiNbO}_3//\text{Diamond}$ 3 層構造で最大の電気機械結合係数が得られる条件とその特性

構造	次数	LN 膜厚	バッファ層膜厚	$k^2(\%)$	$TC'D(\text{ppm/K})$	$v(\text{m/s})$
$\text{LiNbO}_3/\text{Pt}/\text{Dia.}$	1	4.0	0.2	1.91	69.5	3960
	2	1.0	0.1	1.45	129	8126
	4	2.0	0.1	2.45	59.0	9026
	6	1.0	0.9	1.13	257	9034
	7	1.9	0.3	4.52	113	11820
	9	2.0	0.7	4.50	151	11651
$\text{LiNbO}_3/\text{ZnO}/\text{Dia.}$	0	3.9	0.6	2.01	53.4	3938
	2	0.6	0.1	4.14	27.2	10541
	4	1.5	0.2	4.75	39.2	10611
	7	1.4	1.0	4.84	38.1	11697
	9	3.0	0.5	3.17	66.7	11769
$\text{LiNbO}_3/\text{AlN}/\text{Dia.}$	0	4.0	1.0	2.00	52.2	4012
	2	0.6	0.1	6.68	23.1	11538
	4	1.6	0.3	4.58	39.5	10571

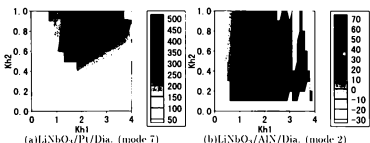


図 5.15: LiNbO₃//Diamond 3 層構造の温度係数の等値線マップ (ppm/K)
(Kh_1 は LiNbO₃ 膜厚, Kh_2 はバッファ層膜厚)

温度特性

ダイヤモンドは温度安定性が良く、素子の温度特性改善も期待できる。温度特性の計算結果を図 5.15 に示した。以下に各構造の温度特性を説明する。

図 5.15(a) に LiNbO₃/Pt/ダイヤモンド構造の温度係数を示すが、Pt を用いたために温度係数はかなり悪化してしまった。そのため、Pt はかなり膜厚を小さくする必要がある。LiNbO₃/ZnO/ダイヤモンド構造では各層膜厚を小さくすると 30ppm/K 以下まで温度係数を下げることができるが、LiNbO₃/AlN/ダイヤモンド構造にいたっては図 5.15(b) に示すように 0 温度係数が得られることが明らかになった。

バッファ層に ZnO, AlN を用いた場合は良好な温度係数が得られることを見出した。また、膜厚を小さくすると速度、結合係数に加えて温度係数も改善されることも明らかにした。

まとめ

LiNbO₃//ダイヤモンド構造ではこれまでの構造には無かった、10000m/s を越える格段の高速度が得られ、特に高次モードでは 12000m/s 程度の極めて大きな速度となり、素子の動作周波数を飛躍的に大きくできることを明らかにした。以下に各バッファ層について比較する。

LiNbO₃/Pt/ダイヤモンド構造ではバルク程度の電気機械結合係数が得られた。しかし、Pt 膜厚が大きいと温度係数は LiNbO₃ バルクよりも悪くなった。そのためにこの構造では Pt を薄くすることが重要な課題となる。

LiNbO₃/ZnO/ダイヤモンド構造でも 4% 程度の LiNbO₃ バルク並の結合係数が得られ

た。素子応用には温度係数は 30ppm/K 以下が望ましいとされているがこの構造では温度係数は 30ppm/K 付近と比較的良好であった。

AlN では電気機械結合係数は LiNbO_3 の最大 5.7% よりも大きな値が期待できる。さらに、温度係数は 0 近辺にする事も期待できて、格段の改善が見込まれる事がわかった。このように、AlN バッファ層では速度、結合係数、温度係数すべての点で最も優れた特性が得られた。

本研究で新規に作製した LiNbO_3 /バッファ層/ダイヤモンドの 3 層構造の表面波特性の解析から、この構造では LiNbO_3 バルク以上の電気機械結合係数を有し、バルクに比べて格段に大きな速度と温度特性の改善が期待できることを明らかにした。

この構造はまだ研究の端緒についたばかりであるので、主に解析結果と利点を説明しただけにとどまり、他の構造のような特性に関する考察はあまり行わなかった。今後、研究が進展して薄膜に関する知見が得られるとともに、それに対応した検討がなされるものと期待される。

5.3 LiNbO_3 薄膜の弾性表面波特性の評価

前章までに述べたように、配向性の評価や焦電測定から弾性表面波素子に利用できそうな良好な品質を持つ LiNbO_3 薄膜が Pt 層をバッファ層として用いた SiO_2/Si 基板上に得られることが示された。そこで、この $\text{LiNbO}_3/\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の 4 層構造の LiNbO_3 薄膜表面に櫛形電極 (IDT) を作製して初期的な弾性表面波素子を作製し、実際にその特性を測定することにより、当研究で得られた LiNbO_3 薄膜が実際にバルク単結晶と同様に圧電性を有するか、つまり弾性表面波素子応用が可能であるか、さらに、バルク LiNbO_3 単結晶と比較して良好な特性が得られているかを検討する。

5.3.1 弾性表面波特性に用いた試料

本研究では工程が短く、プロセス、特に酸を使うエッチ工程による薄膜の損傷の可能性の少ないリフトオフ法を用いて、図 5.16 のような櫛形電極 (IDT) を作製した。表面波の波長つまり IDT の電極周期 λ は $17\text{ }\mu\text{m}$ (電極指幅 $4.25\text{ }\mu\text{m}$) とした。薄膜を用いた表面波素子の特性は薄膜の膜厚を h とすると $2\pi h/\lambda$ の関数となる。

図 5.17 のような膜厚、構造の試料 (a), (b) 上に、電極材料として広く用いられている Al を $750\text{ }\text{\AA}$ 蒸着して測定試料を作製した。得られた IDT の顕微鏡写真を図 5.18 に示す。

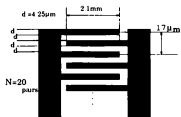


図 5.16: 測定に用いる櫛形電極の構造

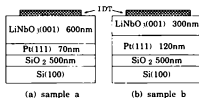


図 5.17: 試料の構造



図 5.18: 作製した櫛形電極

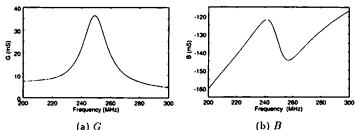


図 5.19: 楕円電極の放射アドミタンス ($G + jB$) の測定結果: 試料 (a)

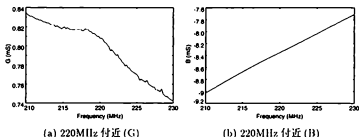


図 5.20: 楕円電極の放射アドミタンスの測定結果: 試料 (b)

5.3.2 LiNbO₃薄膜多層構造の弾性表面波特性測定

IDT の放射アドミタンスの測定を行うことにより、表面波素子の基礎的な特性値である表面波の伝搬速度を求めることができる。測定は IDT の電極部に銀ペーストで金細線 (線径 $50\mu\text{m}$) を取り付け YHP 社の Γ インピーダンスアナライザ 4191A を用いて行った。試料 (a), (b) の IDT の放射アドミタンス $G + jB$ の測定結果をそれぞれ図 5.19, 図 5.20 に示す。

試料 (a) のアドミタンス特性、図 5.19 には表面波による帯域の狭いピークがあらわれている。図から中心周波数 f は 248MHz であり、表面波伝搬速度 v は $v = f\lambda = 4228\text{m/s}$ と求まった。計算器解析ではこの構造では $v = 4390\text{m/s}$ が期待できることが示されたのではほぼ値は一致する。

アドミタンス特性の測定結果から一般に電気機械結合係数 k^2 も評価できて、

$$k^2 = \frac{\pi}{4N} \left(\frac{G(f)}{B(f)} \right)_{f=f_0} \quad (5.3)$$

で求められる。¹⁴⁾ ここで、 N は IDT の対数、 G 、 B はアドミタンスである。

図 5.19 から $k^2 = 1.7\%$ と求まった。計算機解析の結果では 0.00171775% と小さくごく薄い LiNbO_3 膜厚ではこの値は妥当と思えるが、実測値と大きくことなる。

上記の式は主にバルクにおける場合の電界分布を簡単化してモデル (クロスフィールドモデル) をたてることにより記述されている。今回の薄膜材料で圧電体薄膜はきわめて薄く、圧電薄膜体の下は金属なので IDT により材料に加わる電界はバルクとは全く様相が異なると考えられる。それが大きな誤差につながっており、もしこの種の構造を素子に用いるのなら今後のさらなる検討は必要と思われる。バルク LiNbO_3 では 4000m/s が限度なので試料 (a) の測定から、この構造より若干の高周波化が図れることが明らかになった。

また、試料 (b) においても、図 5.20 から小さいながらも 220MHz 付近にピークがあらわれている。ピークが弾性表面波によるものであるとするとそれぞれピークの表面波伝搬速度は 3740m/s になる。

試料 (b) の伝搬速度が遅いのは試料 (a) に比べて、比較的音速の大きな LiNbO_3 (弾性表面波速度はバルクの c 軸配向面伝搬さらに面内等方と仮定すると 3900m/s。) の膜厚が小さく、音速の小さな下地の Pt (弾性表面波速度は (111) 面で面内等方と仮定すると 1484m/s) の膜厚が大きいためであろう。しかし、計算機解析では $v = 4285\text{m/s}$ となっており、測定値 3740m/s はこれに比べてかなり小さい。これは、試料 (b) は結晶性が悪かったために膜の弾性や圧電性が悪化して、速度がかなり下がったためと考えられる。実際、図 5.20 に示す試料 (b) の表面波応答ピークは試料 (a) の図 5.19 のそれに比べてかなり小さい。

以上の実験結果から、 LiNbO_3 配向膜の表面波特性を改善する、具体的には高結合を得ると同時に表面波伝搬速度を大きくして高周波化を図るために LiNbO_3 薄膜の膜厚をより大きくし、Pt 電極の膜厚を小さくするのが良いと考えられる。また、膜質が素子特性に影響することも示されたが、良質な膜ではバルクと同様な特性が得られることも示された。

本研究の γ マグネトロンスパッタ法により得られた膜を用いて弾性表面波素子を作製した。その結果、膜はバルクと同様に圧電性を示し、素子応用できることを明らかにした。また、表面波速度は計算機解析の結果とほぼ一致し、 LiNbO_3 薄膜化により動作周波数の高速化ができることが示された。

5.4 結論

本研究で得られた弾性表面波素子応用が期待できる構造の弾性表面波特性を評価した。

考えられる素子構造や作製条件が極めて多岐にわたるために、まず、計算機解析により特性を評価した。

サファイア上のエピタキシャル膜では、最大 24.1% もの大きな電気機械結合係数が期待できる。バルク LiNbO_3 では最大 5.7% なので、4 倍以上の大きさである。さらに速度も 1.5 倍程大きくなり、温度係数も 50ppm/K 程度まで改善ができる。

ガラス基板を用いた構造ではバルク LiNbO_3 程度の結合係数や速度を得ると同時に 0 温度係数が得られることが分かった。Pt をバッファ層に用いる場合は Pt 膜厚を小さくすることが望ましいことを明らかにした。

Si 基板を用いた構造では LiNbO_3 バルクに比べて速度を大きくすることが可能であることが明らかになった。特に $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造を用いると 0 温度係数が得られ、この構造は将来の素子応用に期待できる。

LiNbO_3 バルクの表面波速度は最大 4000m/s であるがダイヤモンド基板を用いた構造では 12000m/s と格段に速度を大きく、超高周波化が可能であることを見出した。また、電気機械結合係数は最大 6.7%、温度係数は 23ppm/K とこれらの特性も良好であり、実際の素子作製と評価が待たれる。

そこで、次に、本研究で得られた LiNbO_3 薄膜により弾性表面波が励振できるかどうか調べるために初期的な素子を作製してその特性を測定した。その結果、本研究の rf マグネトロンスパッタで得られる LiNbO_3 配向膜はバルクと同様に as-grown で圧電性を持ち素子応用に用いることができることを示した。さらに、計算機解析の結果とほぼ等しい測定結果が得られ、動作周波数の高周波化が図れることが示された。

参考文献

- 1) G. S. Kino and R. Wagers, IEEE Trans. Sonics & Ultrasonics, **Su-19** (1972) 413.
- 2) A. Mansingh, Ferroelectrics, **102** (1990) 69.
- 3) N. F. Foster, J. Appl. Phys., **40** (1969) 420.
- 4) T. Fukuda and H. Hirano, Appl. Phys. Lett., **28** (1976) 575.
- 5) Sakashita, Y. Segawa, H., J. Appl. Phys., **77** (1995) 5995.
- 6) Kakinoki, M. Ando, K. Fujimura, N. Ito, T., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., **37** (1990) 17.
- 7) Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai, J. Appl. Phys., **77** (1995) 1498.
- 8) Y. Shibata, Y. Kanno, K. Kaya, M. Kanai and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett., **34** (1995) L320.
- 9) Jian Lin, Jing Chen, Kuok San Ho and T. A. Rabson, Integr. Ferroelectr., **11** (1995) 221.
- 10) Y. Shibata, N. Kuze, M. Matsui, K. Kaya, M. Kanai and T. Kawai, Proc. 1996 IEEE International Frequency Control Symp. (1996) 148.
- 11) J. J. Campbell and W. R. Jones: IEEE Trans. Son. Ultrason., **15** (1968) 209.
- 12) 柴山 乾夫: “弾性表面波工学” (電子情報通信学会, 1983) 第2章
- 13) 日本電子工業振興協会編: “表面弾性波素子材料データブック” (日本電子工業振興協会, 1978)
- 14) 柴山 乾夫: “弾性表面波工学” (電子情報通信学会, 1983) 第6章
- 15) T. Shiosaki, Proc. 1977 IEEE Ultrasonics Symp. (1977) 814.

第 6 章

総括

本論文では弾性表面波素子で早期に必要なとされている格段の特性改善を実現するために圧電材料 LiNbO_3 の薄膜化を試み、また応用的にも基礎学問的にも興味深い特性を有する LiNbO_3 薄膜の評価を行い、薄膜の作製・評価で得られた結果を元にして LiNbO_3 の薄膜化による素子特性の改善について論じた。第 2 章から第 5 章までで得られた研究結果を以下に総括した。

第 2 章では高周波化が期待できるサファイアと Si 、ローコストなガラス、さらに格段の高周波化がはかれるダイヤモンド薄膜を基板に用いてプレーナ型マグネトロンスパッタ法により LiNbO_3 薄膜を作製した。その結果、サファイア上には高品質なエピタキシャル膜が得られることが示された。さらに Pt や ZnO 、 AlN バッファ層を用いることにより SiO_2 およびダイヤモンド薄膜基板の上に品質良く単一配向膜が得られることが初めて明らかにされた。また、素子作製に有用な LiNbO_3 配向膜が得られるスパッタ条件やバッファ層についてスパッタリング機構やエピタキシャル成長機構の観点から論じ、それらの最適な条件を提案した。

第 3 章では物性基礎および素子応用のそれぞれ観点から得られた LiNbO_3 薄膜の評価を行った。

LiNbO_3 薄膜は微細構造や自然分極の分布、膜内の応力等バルク単結晶には見られない薄膜特有の興味深い物性を有すると考えられる。そこで、新規な観測法であるエネルギー分散型全反射 X 線回折計により評価した結果、 LiNbO_3 薄膜面内に異方性のひずみがあることを明らかにする同時に、 LiNbO_3 エピタキシャル成長膜の結晶軸と基板のサファイア基板の結晶軸間の微小なずれを見出した。これから、 LiNbO_3 のエピタキシャル成長に関する知見が得られた。

また、応用の観点から、素子性能に大きな影響を及ぼす誘電率・焦電性などの電気的特性についても評価した。さらに焦電係数の測定を行い、as-grown で薄膜が焦電性つまり自発分極を有することつまり困難な分極処理が必要ないことを見出した。さらにバルク LiNbO_3 に比べて薄膜化によって焦電性が若干ながら低下することを明らかにした。その

結果、得られた薄膜は適当な絶縁性および焦電性とバルク単結晶と同様に低い誘電率を持ち素子応用に十分な諸特性を有することが示された。

第4章では製膜中に電界を印加するバイアススパッタを新規に行い、膜の特性を積極的に制御することを試みた。バイアス電界を変化させると膜の配向や表面の形態、自然分極が大きく変化することが初めて見出された。そして、配向が制御、改善でき、これまで困難であった SiO_2 上への配向膜の作製も可能になったことも見出された。さらに、外部からの電界印加により容易に薄膜の分極を制御できることも明らかにした。また、薄膜の表面モフォロジーや成長速度等の評価から、印加電界によるスパッタ製膜機構への影響に関する知見が得られた。

第5章では、

まず、薄膜の膜厚、電極配置、表面波の伝搬方向等の素子構造の条件を様々に設定して、本研究で実際に得られた LiNbO_3 多層構造における弾性表面波特性を計算機により詳細に解析を行った。バルク単結晶の場合における特性や表面波伝搬理論を根拠にして、解析結果から各層が表面波特性に及ぼす影響を論じた。また、解析結果から、素子構造の最適な条件を提案した。表面波の伝搬速度、電気機械結合係数、温度係数とも薄膜の解析結果はバルク単結晶に比べて改善されていた。これから、薄膜を用いることにより、バルク単結晶に比較して大幅な改善が期待できることを示した。

さらに、初期的な素子の試作を行って素子特性を評価した。その結果、得られた薄膜は as-grown で圧電性を有し、弾性表面波の励振が可能であることが明らかになった。

以上に述べたとおり、本研究により rf マグネトロンスパッタ法により素子応用上価値のある各種の基板上に高品質な LiNbO_3 薄膜が得られること、そしてさらに製膜中の外部からの印加電界が薄膜特性の制御さらに改善に有効であることが示された。次に、得られた薄膜を評価したところ、素子応用に適当な特性を有することに加えて薄膜特有の興味深い特性も明らかになった。結果として LiNbO_3 薄膜の基礎物性に関する様々な知見が得られたことに加えて、 LiNbO_3 薄膜が弾性表面波素子の特性向上に大きく貢献できうことが示された。

LiNbO_3 薄膜の弾性表面波素子応用に関する基礎的な検討は本研究によりほぼ全てなされたと思う。そこで、当研究の今後の課題と進展について述べたい。

まず、作製をしながら薄膜を評価するいわゆる in-situ 観測の研究・開発の必要性が高

い。具体的には、本研究で行った焦電測定やエネルギー分散型全反射 X 線回折計を薄膜装置に組み込むことが考えられる。 LiNbO_3 製膜は条件がかなりシビアであるので、これらの in-situ 観測によって、用いる製膜装置によらずに高品質な薄膜が再現性良く安定して得られることが期待される。さらに、膜の成長過程に関する詳細な知見も得られるであろう。

また、具体的な素子の開発は本研究の目的の範囲外ということもあり、特性設計や実用的な弾性表面波素子の作製までは行わなかった。本研究では得られた LiNbO_3 薄膜の素子利用の可否を示すことを目的に、初期的な素子を作製・評価してさらに詳細な弾性表面波特性は計算機解析により検討した。これから最適な素子作製条件が見出されたので、今後は実用的な素子の作製・評価が期待される。

また本研究では製膜中の電界印加により膜質の制御・改善ができることを明らかにした。これは全く新規な研究であるので、本研究では初期段階として基礎的な物性を調べるためにはほぼ一様な電界を用いたのみであった。今後は、さらに複雑な空間分布を持った電界の印加と新規素子の作製への利用等についても検討する価値があると思われる。

本研究は LiNbO_3 の弾性表面波応用を取り扱ったためにあまり詳細は触れなかったが、 LiNbO_3 は優れた光特性も有している。種々の多層構造上に品質良く LiNbO_3 薄膜が得られたので、弾性表面波だけではなく、光学特性の評価や光素子への応用も今後は急速に進展していくであろうことを期待している。

謝 辞

本論文は京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻、松重 和美教授の懇切丁寧なる御指導の元に作成したものであり、種々の御意見、御討論を頂きましたことに心から感謝致します。

本論文を編成するにあたり、京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻、松波弘之教授、藤田茂夫教授より御審査および御助言賜りましたことに対して、心から感謝の意を表する次第です。

京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻、塩寄 忠助教授ならびに(現)姫路工業大学 清水 勝助教授には本研究当初から本当に多大な助力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

山田 助教授や多田 講師には本研究を進めるにあたり表面物性に関する様々な御討論・御意見をいただきましたことに心から感謝いたします。

研究を行うにあたりまして、堀内俊寿助手にはX線全反射回折計などの薄膜の評価に関して詳細な御指導と御討論いただいただけでなく、装置作製、実験方法、論文作成等日頃よりの研究全般にわたって特にお世話になりました。ここに心から感謝の意を示します。

実験に関しては多くの方に御助力いただきました。スパッタ用ホットプレステージットの作製に関しては富山県立大学 陳智明先生および三菱マテリアル(株)に御協力いただきました。また、本研究に用いたダイヤモンド薄膜は住友電工(株)の御協力によるもので、ダイヤモンド薄膜上への製膜に関する御相談等で住友電工 中嶋 英章氏には大変ご助力いただきました。(現)日本電気(株)の古嶋裕司氏には実験全般にわたって本研究当初以来大変お世話になりました。当初、いろいろ御面倒をかけたにも関わらず、製膜から論文作製にいたるまで快く御助力頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。また、懇切丁寧にX線全反射回折計に関する技術的な御指導・御意見頂きました京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 林好一助手および日本学術振興会研究員 石田謙司博士、弾性表面波の計算機解析について御討論頂きました京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリ PD の Ricard Cury Ibrahim 博士、更に顕微鏡の使用にあたってお世話になりました京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻山田研究室のスタッフの皆様にも厚く御礼申し上げます。

そして、著者の在籍中お世話になりました京都大学大学院電子物性工学研究科の博士、修士課程や同大学電子物性工学教室の皆様にも深く感謝致します。

最後に、私を経済的にも精神的にも支えてくれた両親に心より感謝致します。

主な公表論文等の資料

1. M. Shimizu, Y. Furushima, T. Nishida, T. Shiosaki : Preparation and Optical Waveguide Properties of LiNbO_3 Thin Films by RF Magnetron Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 4111
2. Y. Furushima, T. Nishida, M. Shimizu and T. Shiosaki : Growth and Guided Optical and Surface Acoustic Wave Properties of LiNbO_3 Thin Films, Proc. 1993 IEEE Ultrasonics Symp. (1993) 263
3. 古嶋 裕司, 西田 貴司, 清水 勝, 塩寄 忠 : LiNbO_3 薄膜の作製と光導波及び表面波特性, 電子情報通信学会技術報告 US93-85 (1994) 1
4. T. Nishida, M. Shimizu, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige : Electrical Properties of LiNbO_3 Thin Films by RF Magnetron Sputtering and Bias Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5113
5. 西田 貴司, 堀内 俊寿, 清水 勝, 塩寄 忠, 松重 和美 : rf スパッタ法による LiNbO_3 薄膜の作製とその電気的特性, 電子情報通信学会技術報告 ED95-127 (1995) 67
6. T. Nishida, K. Ishida, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige : In-plane Observations of RF-sputtered LiNbO_3 Thin Films Using an Energy Dispersive Total-Reflection X-Ray Diffractometer, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L1699
7. T. Nishida, R. Ibrahim, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige : Theoretical Study on Surface Acoustic Wave Characteristics of LiNbO_3 Films on Sapphire Substrates., Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6077
8. T. Nishida, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige : Evaluations of In-plane Orientation of LiNbO_3 Films Using an Energy Dispersive Total-Reflection X-ray Diffractometer, Proc. in Journal Korean Physical Society (in press)
9. T. Nishida, K. Ishida, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige : In-Plane Observations of LiNbO_3 Thin Films by Energy Dispersive Total-Reflection X-Ray Diffractometer, Integr. Ferroelectr. (in press)
10. T. Nishida, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige : Preparation of LiNbO_3 Films by Bias Sputtering, Ferroelectrics (submitted)
11. T. Nishida, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige : Study on Bias voltage in rf sputtering for LiNbO_3 films preparation, Jpn. J. Appl. Phys. (to be submitted)

主な口頭発表

1. 古嶋 裕司, 西田 貴司, 清水 勝, 塩寄 忠: RF マグネトロンスパッタ法による LiNbO_3 薄膜の作製, 第 10 回強誘電体応用会議講演予稿集 26-T-8: May 26-28 1993 コープイン京都 (1993) 45
2. 西田 貴司, 清水 勝, 堀内 俊寿, 塩寄 忠, 松重 和美: rf マグネトロンスパッタ法による LiNbO_3 薄膜の作製とその電気的特性, 1994 年度秋季 第 55 回応用物理学会関係連合講演会予稿: Sep. 19-22 1994 名城大学 (1994) 22a-M-6
3. 西田 貴司, 鈴木 章仁, 清水 勝, 堀内 俊寿, 塩寄 忠, 松重 和美: rf マグネトロンスパッタ法による LiNbO_3 薄膜の作製とその電気的特性 (II): 弾性表面波特性, 1995 年度春季 第 42 回応用物理学会関係連合講演会予稿: Mar. 28-29 1995 東海大学湘南校舎 (1995) 30p-E-12
4. 西田 貴司, 鈴木 章仁, 清水 勝, 堀内 俊寿, 塩寄 忠, 松重 和美: rf マグネトロンスパッタ法による LiNbO_3 薄膜の作製とプラズマ発光分光分析, 1995 年度春季 第 42 回応用物理学会関係連合講演会予稿: Mar. 28-29 1995 東海大学湘南校舎 (1995) 29p-D-12
5. 堀内 俊寿, 西田 貴司, 清水 勝, 塩寄 忠, 松重 和美: スパッタリング LiNbO_3 薄膜の全反射薄膜 X 線回折計による結晶配向評価, 1995 年度春季 第 42 回応用物理学会関係連合講演会予稿: Mar. 28-29 1995 東海大学湘南校舎 (1995) 29p-D-11
6. 西田 貴司, 清水 勝, 堀内 俊寿, 塩寄 忠, 松重 和美: rf マグネトロンスパッタ法を用いた LiNbO_3 薄膜の作製とその電気的特性, 第 12 回強誘電体応用会議講演予稿集 27-TP-18: May 24-27 1995 コープイン京都 (1995) 187
7. 西田 貴司, 堀内 俊寿, 清水 勝, 塩寄 忠, 松重 和美: スパッタリング LiNbO_3 薄膜の全反射薄膜 X 線回折計による結晶配向評価 II, 1996 年度春季 第 43 回応用物理学会関係連合講演会予稿: Mar. 26-29 1996 東洋大学朝霞校舎 (1996) 26p-V-1
8. 西田 貴司, 石田 謙司, R. C. Ibrahim, 堀内 俊寿, 塩寄 忠, 松重 和美: スパッタリング LiNbO_3 薄膜のエネルギー分散型全反射面内 X 線回折計による結晶配向評価, 第 13 回強誘電体応用会議講演予稿集 31-TP-12: May 29-Jun. 1 1996 コープイン京都 (1996) 141
9. T. Nishida, K. Ishida, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsusige: In-Plane Observations of LiNbO_3 Thin Films by Energy Dispersive Total-Reflection X-Ray Diffraction

tometer, International Symposium on Applications of Ferroelectric Thin Films : Sep. 24-26 1996 CURREAC, Hamamatsu, Shizuoka JAPAN (1996)

10. 西田 貴司, 堀内 俊寿, 塩崎 忠, 松重 和美: サファイア単結晶基板上にエピタキシャル成長させた LiNbO_3 薄膜の弾性表面波特性の計算機解析, 1997 年度春季 第 44 回応用物理学会関係連合講演会予稿: Mar. 28-31 1997 日本大学船橋校舎 (1997) 31a-ZF-10
11. 西田 貴司, 堀内 俊寿, 塩崎 忠, 松重 和美: スパッタリング LiNbO_3 薄膜の作製とその弾性表面波素子応用, 第 14 回強誘電体応用会議講演予稿集 30-TC-12: May 28-31 1997 コープイン京都 (1997)
12. T. Nishida, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsusige: Evaluations of In-plane Orientation of LiNbO_3 Films and Polarization of bias-sputtered LiNbO_3 Films, 9th International Meeting on Ferroelectricity (IMF-9) P-18-TH-217: Aug. 24-31 1997 Swissotel, Seoul, Korea (1997)